

Document rédigé en vue de l'obtention du

Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches

Les Fractionnements isotopiques indépendants de la
masse : Vers un nouvel outil d'analyse en géochimie

Section « Sciences de la Planète »
Université Joseph Fourier - Grenoble
présenté par Joël Savarino

devant le jury composé de :

Dr. Erik Wolff (British Antarctic Survey, UK)	Rapporteur
Dr. Christian George (CNRS IRCELYON, Lyon)	Rapporteur
Dr. Mark Chaussidon (CNRS CRPG, Nancy)	Rapporteur
Dr. Catherine Chauvel (CNRS ISTERRE, Grenoble)	Présidente du jury
Dr. Jérôme Chappellaz (CNRS LGGE, Grenoble)	Examineur

Soutenue le 21 Octobre 2009

CNRS/LGGE - UMR 5183

54, rue Molière, Domaine Universitaire, BP96, 38402
Saint-Martin d'Hères cedex, France

Remerciements

Comme le dit la formule consacrée « A tout seigneur tout honneur », c'est donc d'abord à tous les étudiants, précaires et non permanents avec qui j'ai travaillé que vont mes sincères remerciements. Le travail présenté dans ce mémoire est aussi le fruit de leur travail et abnégation. Sans eux peu de chose aurait pu être faite et certainement pas autant que présentée ici. Merci à vous tous.

A l'heure de ce bilan, je remercie profondément les étudiants de l'UCSD, Amy Huff, Steve Cliff, Xianping Xu de m'avoir accueilli avec tant de gentillesse et de m'avoir accompagné dans mes premiers pas à San Diego. Perdu à 9 000 km de la France, leur réconfort au quotidien m'a été d'un grand soutien moral. Ils m'ont permis de me familiariser et de m'insérer à la vie américaine, proche et à la fois si éloignée de nos cultures européennes. Le climat de la Californie du Sud aidant, ce bout de vie d'expatrié fût d'un enrichissement humain, familiale, culturel, scientifique, sans aucune mesure. Je n'oublierai pas ce triste jour du 11 septembre ...

J'ai eu à San Diego l'occasion de collaborer avec les étudiants Charle Lee Woo, Becky Alexander, Justin McCabe, Greg Michalski et les post doctorants James Farquhar, Huming Bao, Supriyo Chakraborty. Ce retour en arrière me fait prendre conscience de la formidable émulation scientifique qui régnait chez Mark à cette époque. J'ai souvenir de la consultation quotidienne et matinale des cahiers de laboratoire, l'effervescence et l'excitation qui naissaient à la lecture des dernières mesures effectuées durant la nuit par les uns et les autres, toujours à l'affût d'une découverte. Les discussions matinales autour de Mark étaient aussi un moment d'enrichissement scientifique unique où tous les sujets scientifiques et de la vie du laboratoire étaient abordés en toute liberté. C'est à UCSD que j'ai réellement pris conscience du plaisir que pouvez constituer la science et la joie qu'elle peut procurer au delà de la satisfaction personnelle. Ces années furent une stimulation permanente et un challenge quotidien. Merci à vous collègues et amis.

Mélanie Baroni, Samuel Morin, Markus Frey et aujourd'hui Joseph Erbland sont les trois étudiants doctorants/post doctorants que j'ai ou que j'encadre depuis mon retour en France. Je dois dire que j'ai eu la chance d'avoir toujours à faire à des individus extrêmement motivés, enthousiastes et chaleureux. Ils ont abattu un travail considérable, parfois dans un contexte aussi difficile que peut être la mise en place d'un laboratoire de A à Z. J'ai la plus grande estime pour eux. Une grande partie des travaux présentés ici est le fruit de leurs efforts. Grand merci et sincères amitiés. Aux collaborations futures, j'espère.

Mark Thiemens occupe forcément une place un peu particulière. D'abord « patron », il a su très vite décloisonner ces barrières artificielles qui peuvent très vite devenir un handicap pour la créativité. Mark a toujours montré un intérêt sincère à tout ce qui se faisait au laboratoire et à toujours su nous encourager et nous soutenir dans les moments difficiles ; toujours disponible malgré sa charge administrative de Doyen. Mêlant la pensée positiviste à la critique scientifique, sa chaleur et son enthousiasme ont été un moteur formidable pour libérer les capacités de chacun. Cet état d'esprit est caractéristique des Etats-Unis, fruit de l'histoire de ce pays jeune et de l'esprit pionniers, excellemment décrit par Alexis de Tocqueville dans son fameux « De la Démocratie en Amérique ». Les américains ont une fois en l'avenir qui est déroutante ! Cet état d'esprit fait parfois défaut, particulièrement en France. Merci Mark de m'avoir aussi bien accueilli au laboratoire et au dehors, et de continuer à le faire régulièrement. Il a tracé un sillon profond que beaucoup d'entre nous empruntons depuis longtemps.

Merci à mon épouse, à mes enfants, à ma sœur et à mes parents d'avoir toujours soutenu ma démarche, bien trop souvent à leurs dépens. Je profite de ces quelques lignes pour leur exprimer ma profonde reconnaissance. Jamais je n'ai ressenti un quelconque frein conséquence de mon investissement sans compter dans mon travail. Catherine, merci infiniment de ton aide quotidienne, dans des contextes difficiles d'expatriation et d'éducation de nos enfants, sans toi aussi tout cela n'aurait été possible, je t'aime

Tables des matières

Remerciements	3
Curriculum Vitae	7
Introduction.....	9
Rappels sur les principes des fractionnements isotopiques.....	11
A - Développements analytiques	17
B - Le sulfate et sa composition isotopique	19
B.1. Travail sur les précurseurs	19
B.2. Etude des transferts d'anomalie durant la conversion S(IV) → S(VI).....	22
B.3. Mesures atmosphériques	25
C - Nitrate et sa composition isotopique	29
C.1. Quelques éléments théoriques	29
C.2. Etude en laboratoire.....	31
C.3. Le nitrate : les aspects analytiques	33
C.4. Analyse du nitrate atmosphérique	34
C.4.1. L'Arctique	34
C.4.2. L'Antarctique	38
a) Pôle Sud	38
b) Dumont d'Urville	38
c) Dôme C.....	39
C.4.3. Autres latitudes	41
D - Paléo-études	44
D.1. Roches Martiennes	44
D.2. Anomalies du soufre précambrien	45
D.3. Le sulfate volcanique	46
D.4. Le sulfate du lac Vostok.....	48
D.5. Etudes sur les carottes de glace	49
E - Conclusion.....	52
F - Prospective	54
F.1. Le Nitrate	54
F.2. Le sulfate	55
F.3. Observatoire Arctique	56
F.4. Les études sur les carottes de glace	56
F.5. Etudes exploratoires	57
G - Bibliographie.....	59
H - Notice de titres et travaux.....	63
H1. Articles scientifiques de rang A+	63
H.2. Publication sans comité de lecture.....	65
H.3. Présentations dans des conférences (avec ou sans actes).....	65
H.4. Présentations sur invitation.....	68
H.5. Implications dans des programmes et demandes de financement (acceptées).....	69
H.6. Activités de terrain	71
H.7. Encadrement d'étudiants.....	71
H.8. Accueil de chercheurs et étudiants	73
H.9. Enseignement	73
I - Selection de Résumés d'Article	74

Curriculum Vitae

Joël SAVARINO

Né le 21 juin 1967 à Grenoble, France

Diplômes

1996	Doctorat , Géochimie et géophysique, UJF (Grenoble 1)
1992	DEA , Géophysique et Géochimie, UJF (Grenoble 1)
1991	Maîtrise , Géophysique et Géochimie, ULP (Strasbourg 1)
1990	Licence , Géophysique et Géochimie, ULP (Strasbourg 1)
1988	DUT , Mesures Physiques, UJF (Grenoble 1)
1986	Baccalauréat S , Grenoble

Parcours professionnel

2002-présent	Chargé de Recherche 1ère classe, LGGE/CNRS
1998-2001	Research associate, Université de Californie, San Diego
1996-1998	Post doctoral associate, Université de Californie, San Diego
1992-1996	Allocataire de Recherche au Laboratoire de Glaciologie
1989	Service gestion, Hewlett-Packard

Prix, distinctions

ACI jeune chercheur, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, 2003

Domaines d'intérêt et de compétences professionnelles

- Physico-chimie de l'atmosphère et régions polaires
- Géochimie des isotopes stables, chimie analytique environnementale, métrologie isotopique
- Systèmes climatiques, cycles biogéochimiques et glaciologie

Production scientifique (depuis 1992)

- 36 articles scientifiques de rang A⁺
- 2 en relecture
- 3 articles de vulgarisation
- Plus de 30 communications (orales ou affiches) dans des congrès.

Au 7 avril 2009 :

- *38 papiers répertoriés dans ISI*
- *676 citations ; H index de 16 ; nombre de citations moyen par papier : 17,8*

Animation et administration de la Recherche

- Co-responsable du thème « chimie atmosphérique polaire et interaction air-neige-glace » (2003-présent)
- Gestion d'une vingtaine de programmes Nationaux (IPEV, LEFE-CHAT, PICS), Européen (ESF-Euroclimate) et internationaux (NSF, CEFIPRA)
- Membre du scientific committee EuroCLIMATE (ESF/Eurocores) 2005-2008
- Membre de comités d'organisation de conférence (ISI 2006, JESIUM 2008, IGAC 2008)

- Participation à la vulgarisation de la science (Fête de la science, intervention scolaire, conférence grand public, média, web)
- Organisateur de sessions (AGU, congrès)
- Correspondant communication (2002-2004)
- Membre du comité Hygiène et Sécurité du LGGE (2007-présent)
- Planning, organisation et réalisation de missions de terrain (Groenland, Arctique, Antarctique)
- Activité de review de papiers et programmes (NSF, revues scientifiques)
- Encadrement, accueil : 4 stagiaires (2 M2R, L1, M1R), 4 Thèses, 1 post doc et un Professeur invité
- Membre nommé, Commission de Spécialistes des "Science de la Terre et de l'Univers" de l'Université Joseph Fourier, 35-36-37^{èmes} sections du CNU, 2004

Autres activités liées au métier de chercheur

- Moniteur de l'Enseignement Supérieur, Deug B - Université de Savoie (1992-1996)
- Consultant scientifique pour la société Astrium (2009)
- Membre élu du CA de la Société Française des Isotopes Stables
- Membre du Comité National Français pour la Recherche Antarctique
- Membre de l'American Geophysical Union
- Membre de l'European Geosciences Union

Introduction

Le contexte général de mes études depuis mes travaux de thèse [A1; A2, A3] (soutenue en 1996) se situe à la croisée d'au moins trois domaines scientifiques : la chimie des isotopes stables, la chimie atmosphérique et l'étude du climat passé. Bien que ceux-ci fassent appel à des principes fondamentaux relativement distincts, ils sont et cela depuis le début de leur mise en œuvre dans les sciences naturelles, intimement liés. En ce sens, mes activités de recherche sont le prolongement des études des pères fondateurs de la géochimie isotopique appliquée aux sciences de l'environnement. Cet héritage est le fruit d'un parcours qui débute par une formation sur l'étude des changements globaux, travaux effectués au cours de ma thèse au LGGE, suivi d'un poste de chercheur associé au laboratoire des isotopes stables de M. H. Thiemens à l'Université de Californie de San Diego. C'est sur la base de cette double filiation que j'ai proposé un projet de recherche conciliant l'outil isotopique, la chimie atmosphérique et le changement climatique lors de ma nomination en qualité de chargé de recherche au CNRS/LGGE en 2002. Le projet partait du constat que les liens forts qui lient le changement climatique à la chimie atmosphérique étaient très mal connus, même pour les périodes historiques couverts par les meilleurs indicateurs de l'atmosphère que sont les archives glaciologiques couvrant la période du Pléistocène moyen (-800 000 ans) à l'Holocène (-12 000 à actuel). Il convenait d'essayer de réduire cette incertitude en proposant une approche radicalement différente. L'expérience acquise aux Etats-Unis sur les fractionnements isotopiques indépendants de la masse (FIM¹) offrait de telles opportunités. Ce champ disciplinaire de la chimie isotopique initié par l'équipe de M. H. Thiemens émergeait et permettait pour la première fois de lier la réactivité chimique de l'atmosphère, par nature instable et donc non archivable, à une caractéristique isotopique présente sur des espèces, elles, archivables. Le principe repose sur la présence d'une anomalie des isotopes de l'oxygène et du soufre transmise lors des réactions d'oxydation. L'idée est donc d'utiliser le contenu isotopique de ces molécules (par exemple CO, H₂SO₄ ou HNO₃) pour tenter de reconstituer l'activité oxydante passée de l'atmosphère. Les mesures isotopiques associées aux mesures de concentration doivent permettre d'établir de nouvelles contraintes sur l'évolution du climat en relation avec les modifications de la chimie atmosphérique. Il n'est pas inutile de mentionner que ce problème crucial pour notre compréhension du système Terre n'a toujours pas de contraintes observationnelles. De plus, mes travaux contribuent à améliorer notre compréhension des grands cycles biogéochimiques (C, N, S) aux différentes époques climatiques de la Terre.

Ce programme scientifique débuté aux EU se poursuit actuellement au LGGE. Les activités décrites dans ce mémoire couvrent deux périodes :

- 1996-2002 où j'étais chercheur associé à l'Université de Californie à San Diego

¹ *Nota Bene* : Le terme FIM (MIF : mass independent fractionation en anglais) est couramment utilisé dans la littérature scientifique pour décrire ce domaine particulier de la chimie des isotopes stables. Il constitue cependant un abus de langage dans beaucoup de publication car son utilisation devrait en tout rigueur ne se limiter qu'à des processus et non à des quantités mesurées. Par souci de rigueur et pour éviter la propagation de cet abus de langage, ce terme ne sera utilisé que dans sa définition stricte. Les quantités mesurées propres à ce domaine des isotopes stables porteront le nom d'anomalie isotopique ou d'excès de l'isotope X par rapport à ... Quant à l'utilisation du vocable « composition isotopique indépendante de la masse » il est tout simplement à bannir puisqu'il mélange à lui tout seul les deux concepts : quantité et processus. Nous utiliserons de même la nomenclature préconisée par l'IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) pour distinguer les différentes formes isotopiques d'une substance : isotopologues = substances qui ne se différencient que par leur contenu isotopique (eg ¹³C¹⁶O¹⁶O et ¹²C¹⁶O¹⁸O) et isotopomères = substances qui ne se différencient que par le positionnement des isotopes sur des sites non équivalents (eg ¹⁴N¹⁵N¹⁶O et ¹⁵N¹⁴N¹⁶O)

(UCSD)

- 2002-2008 en tant que chargé de recherche au CNRS/LGGE.

Afin de maintenir une cohérence dans la présentation de mes travaux et de montrer le continuum qui existe entre mes travaux aux EU et en France, la présentation des travaux se fera selon une logique scientifique et non chronologique. Cependant, la variété des matériaux analysés aux US ayant été plus large, certaines descriptions de mes activités sortiront du cadre pur de la climatologie et de la chimie de l'atmosphère, on peut par exemple citer l'étude sur les roches martiennes [A7]. Je pense toutefois que cela ne nuira aucunement à la lecture du manuscrit, ces études transverses nourrissant tout autant la compréhension du système Terre que les mécanismes physico-chimiques à la base des anomalies isotopiques. C'est donc à la lumière de cette double lecture que ma démarche et mes travaux doivent être analysés : répondre à la fois à une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine des anomalies isotopiques et à leurs applications potentielles au système terrestre. L'idée de les appliquer à l'étude de la relation chimie-climat et plus spécifiquement aux matériaux neige – névé – glace n'est venue que plus tardivement, après avoir intégré et acquis la maîtrise de ce nouveau domaine de recherche que constituait pour moi les FIM.

Rappels sur les principes des fractionnements isotopiques

Il me semble nécessaire avant de passer en revue l'ensemble de mes travaux de décrire plus particulièrement les bases théoriques des fractionnements isotopiques indépendants de la masse et leurs intérêts géochimiques dans un langage simple. Ce domaine de recherche est somme toute assez jeune et encore peu diffusé en dehors d'un cercle d'initié. Partir tête baissée sur mes activités sans ce détour me paraîtrait imprudent.

La chimie des isotopes stables² est une science « jeune ». Dans ses fondations, elle est concomitante à la mise en place de la physique nucléaire du début du vingtième siècle et des premières expériences sur l'interaction matière-rayonnement et sur la radioactivité. Il faut cependant attendre la fin des années 40 et les deux papiers fondateurs de Urey (Urey, 1947) et Bigeleisen (Bigeleisen, 1949) pour voir apparaître les théories qui sous-tendent les lois gouvernant la distribution des isotopes stables au sein de la matière.

Le premier article traite des échanges isotopiques à l'équilibre thermodynamique et démontre que cette équilibre est fonction d'une variable extensive, l'énergie interne du système caractérisée par les fréquences fondamentales de vibrations des liaisons chimiques et d'une variable intensive, la température. Urey et ses collaborateurs mettront avantageusement à profit cette découverte en permettant la reconstitution des conditions de température à partir de matériaux archivés comme les minéraux, les cristaux, la glace. Cette utilisation des isotopes stables est abondamment utilisée en géochimie et en paléoclimat et constitue incontestablement l'une des plus grandes réalisations scientifiques du XX^{ème} siècle, que ce soit avec l'étude des carbonates marins (Epstein et al., 1953; McCrea, 1950) ou celui des glaces polaires (Dansgaard, 1954; Dansgaard et al., 1960; Merlivat et al., 1963).

L'article de Bigeleisen traite des effets isotopiques associés aux cinétiques de réaction (en anglais KIE pour Kinetic Isotopic Effect). Le traitement théorique est proche de celui de l'équilibre isotopique à la différence notable que l'équilibre est fixé entre des réactifs stables et un complexe activé, capable de retourner vers les réactifs ou de produire un nouveau produit. Cependant le calcul théorique, ici, se heurte à la méconnaissance que l'on a généralement de la géométrie du complexe activé, de ses modes de vibration et à l'impossibilité de les observer. Avec la puissance des calculateurs, cette limitation tend à s'effacer en ayant recours à l'optimisation géométrique par des calculs *ab initio* mais cette approche reste lourde à mettre en œuvre et s'éloigne quelque peu de la communauté des géochimistes. Des simplifications sont toujours possibles en limitant le système aux liaisons créées et détruites mais sans la garantie d'un résultat fiable. La conséquence directe de ces difficultés de quantification des fractionnements isotopiques pour les systèmes chimiques irréversibles est que la chimie des isotopes stables a peu pénétré le domaine de la chimie atmosphérique par nature hors équilibre, celle-ci étant encore grandement appréhendée par la mesure des concentrations d'espèces, la cinétique chimique et la modélisation.

Notons que les fractionnements isotopiques cinétiques concernent aussi les processus de transport de matière comme les changements de phase et la diffusion. Ils sont, eux, prévisibles

² Nous écartons d'emblée toute discussion sur les isotopes radioactifs et leur fils (qui peuvent être stables) dont l'existence répond à une toute autre physique : celle de la désintégration radioactive. En conséquence, le terme isotope utilisé dans ce manuscrit doit être identifié aux seuls et uniques isotopes stables.

et mesurables (Craig et al., 1963; Merlivat et al., 1963), faisant le plus souvent intervenir l'hydrodynamique de Navier-Stokes et les coefficients de diffusion (Bourg and Sposito, 2007).

Dans un tel contexte, il est dès lors aisé de dresser un état des lieux sur l'utilisation des isotopes stables dans le domaine de la géochimie. Les utilisations les plus courantes dans ce domaine sont :

- l'utilisation du thermomètre isotopique que ce soit dans le domaine du paléoclimat ou de la géochimie
- l'étude des cycles hydrologiques
- le traçage des sources biogéochimiques

Sur le dernier point, l'utilisation des isotopes est sujette à caution car l'interprétation fait souvent l'abstraction des fractionnements isotopiques cinétiques, notamment des puits et des sources chimiques atmosphériques et considère implicitement que ceux-ci sont négligeables au regard des différences de composition isotopique entre les sources primaires.

L'unité derrière les théories du fractionnement isotopique qu'elles soient à l'équilibre ou hors équilibre est qu'elles dépendent toutes de la masse des isotopes. C'est en effet ce paramètre qui *in fine* est à la base de leur manifestation. L'ajout d'un ou plusieurs neutrons dans le noyau des atomes modifient sensiblement leurs propriétés physique et chimique, que ce soit au niveau des fréquences de vibrations des liaisons chimiques et donc de leur aptitudes à se rompre, ou du mouvement des isotopologues plus ou moins facilité par leur masse. Il existe dans la littérature scientifique plusieurs articles de revue qui traitent en détail les fractionnements isotopiques dépendants de la masse (par exemple : Kaye, 1987; Matsuhisa et al., 1978; Young et al., 2002), je laisse le lecteur se reporter à ces articles pour plus d'information. Mon propos ici étant de faire une revue de mes activités, j'irai droit au but en ne décrivant que les aspects fondamentaux.

Pour des systèmes à trois isotopes stables ou plus, cette dépendance à la masse est facilement mise en évidence. Prenons le cas des isotopes de l'oxygène mais tout autre système présentant plus de trois isotopes stables aurait tout aussi bien pu faire l'affaire, comme par exemple le soufre. L'oxygène possède trois isotopes stables aux abondances naturelles suivantes : ^{16}O (99.76 %), ^{17}O (0.04 %), ^{18}O (0.2 %). Pour des raisons historiques, techniques et scientifiques, les variations des abondances d'isotopes stables au sein de la matière sont dans la majorité des cas exprimées par des rapports isotopiques, eux mêmes comparés à une référence internationale permettant l'établissement d'une échelle commune de comparaison, l'échelle des δ (McKinney et al., 1950):

$$\delta^{18}\text{O}(X) = \frac{\left(\frac{n_{18}\text{O}}{n_{16}\text{O}} \right)_X}{\left(\frac{n_{18}\text{O}}{n_{16}\text{O}} \right)_{\text{réf}}} - 1 \qquad \delta^{17}\text{O}(X) = \frac{\left(\frac{n_{17}\text{O}}{n_{16}\text{O}} \right)_X}{\left(\frac{n_{17}\text{O}}{n_{16}\text{O}} \right)_{\text{réf}}} - 1$$

avec n le nombre d'atome de l'isotope considéré dans l'échantillon (X) et la référence (réf), la référence internationale étant pour l'oxygène le VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean

Water) distribuée sous la forme d'eau par l'IAEA. Compte tenu des faibles différences observées sur les δ , ceux-ci sont généralement exprimés en ‰. La dépendance en masse des fractionnements isotopiques s'exprime alors simplement par (Weston, 1999):

$$E1 \quad (\delta^{17}\text{O} + 1) = (\delta^{18}\text{O} + 1)^\beta$$

avec β un paramètre qui ne dépend que de la masse des isotopes. Puisque $\delta \ll 1$, on peut linéariser cette relation de masse par :

$$E2 \quad \delta^{17}\text{O} \approx \beta \times \delta^{18}\text{O}$$

Les théories classiques des fractionnements isotopiques prédisent cette relation de dépendance entre les différents rapports isotopiques d'un même élément, avec un β qui varie sensiblement suivant le mécanisme mis en jeu mais qui reste dans une gamme comprise entre [0.50 ; 0.53]. Une façon simple et élégante d'expliquer ce facteur est de faire la différence des unités de masse atomique entre $m^{17}\text{O} - m^{16}\text{O} = 1$ uma et $m^{18}\text{O} - m^{16}\text{O} = 2$ uma, le rapport valant 0.5. En fait, suivant la physique qui se cache derrière les fractionnements isotopiques, ce rapport est calculé en fonction des masses réduites, des masses des isotopes ou des masses des molécules ; le fait est que ce rapport reste proche de 0.52 quel que soit les cas. L'observation de cette corrélation sur les principaux réservoirs d'oxygène terrestres avec une pente caractéristique des différences de masse des isotopes (Figure 1) est une démonstration éclatante de la justesse des approches théoriques.

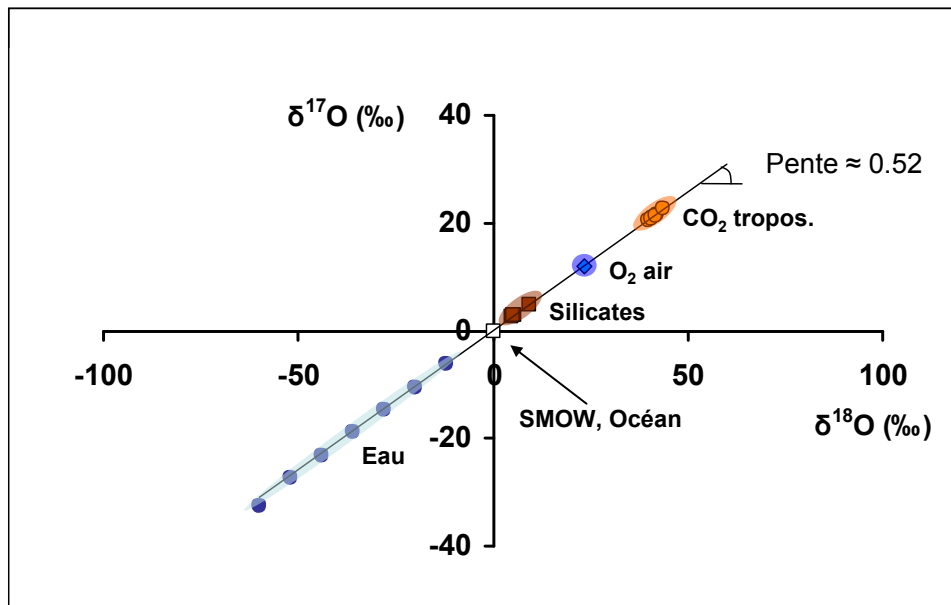


Figure 1 : Distribution des principaux réservoir d'oxygène sur une grille $\delta^{18}\text{O}$; $\delta^{17}\text{O}$. L'alignement le long d'une pente ≈ 0.52 est une confirmation de la prépondérance des masses dans le mécanisme de fractionnement isotopique.

En 1973, Clayton et al. (1973) surprennent la communauté des isotopistes en présentant des compositions isotopiques d'une phase minérale (Calcium Aluminium Inclusions CAIs) issue d'une roche météoritique primitive. Celles-ci sont d'une part fortement appauvries en isotope lourd de l'oxygène mais surtout ne suivent pas la relation de masse E2, β étant très proche de 1 dans leur cas. L'explication *ad hoc* avancée à l'époque fait intervenir l'explosion d'une supernova à proximité d'un nuage interstellaire à l'origine de la formation du système solaire,

en d'autres termes l'explication invoque la nucléosynthèse et ne contredit pas les théories des fractionnements isotopiques. Il faut attendre 1983 et l'expérience en laboratoire de M. H. Thiemens (Thiemens and Heidenreich III, 1983) de formation d'ozone dans une enceinte pour qu'une démonstration soit faite de la possibilité de générer une composition isotopique ne respectant pas la loi de masse par simple réaction chimique (Figure 2). Cette démonstration est une révolution dans le domaine de l'isotopie en ce qu'elle contredit le paradigme de masse. Il faudra attendre les travaux du prix Nobel de chimie Rudy Marcus, entre 1999 et 2002 (cf (Marcus, 2008) pour une revue), basés sur un traitement RRKM non statistique des réactions de formation des isotopologues de l'ozone pour avancer une explication plausible même si ce traitement repose encore sur une hypothèse *ad hoc* non vérifiée. L'idée maîtresse déjà avancée à l'époque par l'équipe de M. H. Thiemens fait appel à la rupture de symétrie plutôt qu'à la sélection par effet de masse. En effet, lors de la formation des isotopologues asymétriques $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, les couplages rovibrationnels sont supérieurs à ceux de l'isotopologue symétrique $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$. Il s'ensuit une meilleure propagation de l'excès énergétique produit par la formation d'une nouvelle liaison atomique vers tous les modes rotationnels et vibrationnels (coulage rovibronique) pour les formes asymétriques. Cette répartition plus efficace de

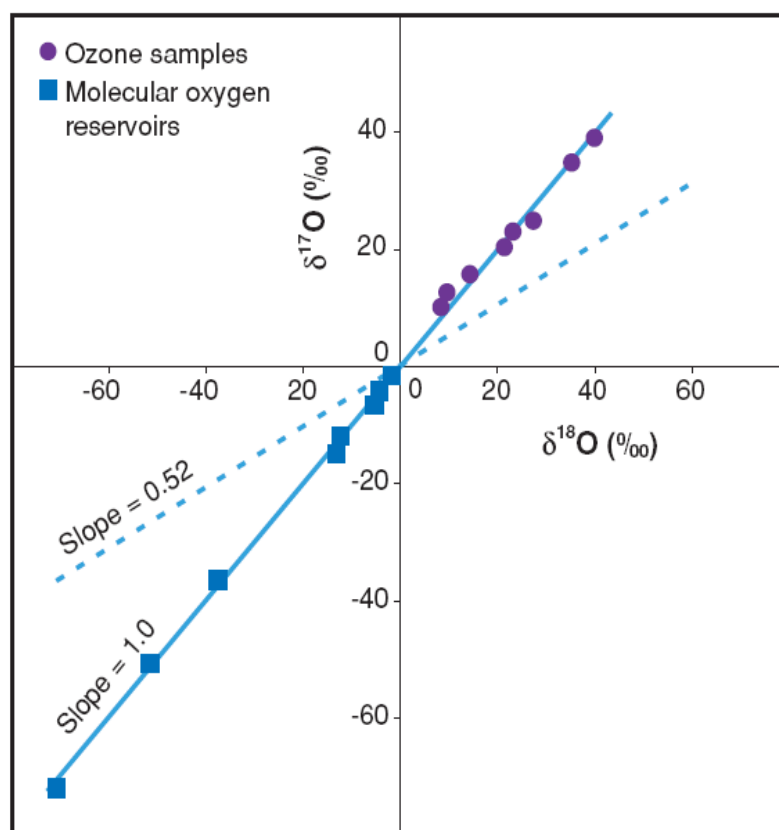


Figure 2 : Composition isotopique de l'ozone après formation à partir d'un réservoir d'oxygène de composition isotopique (0, 0). La formation ne suit pas la loi de masse qui devrait imposer une pente de 0.5 et non de 1 comme observé (Thiemens and Heidenreich III, 1983)

l'excédant d'énergie induit un temps de vie plus long pour ces formes, permettant préférentiellement leur stabilisation vis-à-vis de la forme symétrique. Dans ce processus, les masses interviennent peu, seule la symétrie joue un rôle manifeste et produit un égal enrichissement des formes asymétriques que ce soit ^{17}O ou ^{18}O le substitut, d'où une pente de 1 et non 0.52. Une nouvelle variable a donc été introduite pour quantifier ce type d'anomalie,

$\Delta^{17}\text{O}$ dont l'approximation linéaire conduit à la formulation :

$$E3 \quad \Delta^{17}\text{O} \approx \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$$

C'est une mesure de l'excès de ^{17}O le long de l'axe $\delta^{17}\text{O}$ par rapport à la droite de pente 0.52 (Figure 3). En toute rigueur, et pour des faibles variations inférieures à 1 ‰, il existe des définitions plus rigoureuses non linéaires mais dont la manipulation mathématique est plus difficile (Miller, 2002). Bien qu'il existe d'autres processus atomiques capables de générer une composition isotopique ne répondant pas à une loi de masse (Buchachenko, 1995), ils restent anecdotiques et cantonnés à la paillasse de laboratoire. Seules quatre réactions d'importance atmosphérique ont à ce jour été identifiées simultanément en laboratoire et dans l'atmosphère comme étant issues d'un processus de fractionnement isotopique indépendant de la masse :

- la formation de l'ozone, $\text{O} + \text{O}_2$
- la formation de HO_2 , $\text{H} + \text{O}_2$
- l'oxydation de CO par OH, $\text{CO} + \text{OH}$
- la photolyse de SO_2 pour les isotopes du soufre, $\text{SO}_2 + h\nu$

Dans le balbutiement de cette jeune science, l'anomalie isotopique de l'ozone est la seule à trouver une justification théorique. Il est possible que la physique actuelle ne rende pas compte de ces anomalies pour la simple raison que les approches faites sur les orbitales moléculaires des calculs *ab initio* ne décrivent pas complètement ces phénomènes de 3^{ème} voire 4^{ème} ordre pour un physico-chimiste.

La découverte fondamentale de M. H. Thiemens a émulé tout un pan de la chimie isotopique, parti à la recherche d'anomalies équivalentes sur d'autres substances chimiques. Il faut en effet réaliser que l'oxygène est le troisième élément le plus abondant de l'Univers et le premier sur Terre. Une découverte sur cet élément peut, de sorte, avoir d'importantes répercussions sur la connaissance des processus bio-physico-chimiques et notre vision du Monde. Le résultat de cette ruée est que ce qui était vu comme une exception, quelque chose d'unique, s'est avéré au final être plutôt banal dans notre atmosphère : une multitude d'espèces atmosphériques possède à des degrés divers un $\Delta^{17}\text{O}$ quantifiable (Figure 3) mais dont l'origine n'est pas forcément commune. Trois catégories peuvent être identifiées. La première (H_2O , carbonates) concerne des espèces soumises à **un fractionnement isotopique dépendant de la masse** dominant dont le coefficient β s'écarte quelque peu de la valeur idéalisée de 0.52. Dans cette catégorie, les $\Delta^{17}\text{O}$ observées ne s'écartent jamais de ± 1 ‰. La deuxième catégorie recouvre ceux ayant un processus de **fractionnement isotopique indépendant de la masse**, c'est-à-dire un mécanisme qui ne suit pas la loi de masse (O_3 , CO, HO_2 , SO_2). L'ozone occupe une place particulière d'une part parce qu'elle possède une très forte anomalie (entre 25 et 35 ‰) qui ne se dilue pas dans l'environnement et d'autre part parce que c'est une molécule très oxydante apte à propager son anomalie isotopique aux molécules oxydées. La dernière catégorie concerne justement ceux **héritant du transfert d'anomalie de l'ozone** (les nitrates, les sulfates, les chlorates, N_2O , CO_2 stratosphériques). Ici, suivant l'importance d'implication de l'ozone dans la formation de ces espèces, la valeur de $\Delta^{17}\text{O}$ peut atteindre des valeurs comprises entre 1 et 40 ‰. Depuis mon immersion dans ce domaine de la chimie isotopique, j'ai œuvré dans l'étude des deux dernières catégories de mécanismes.

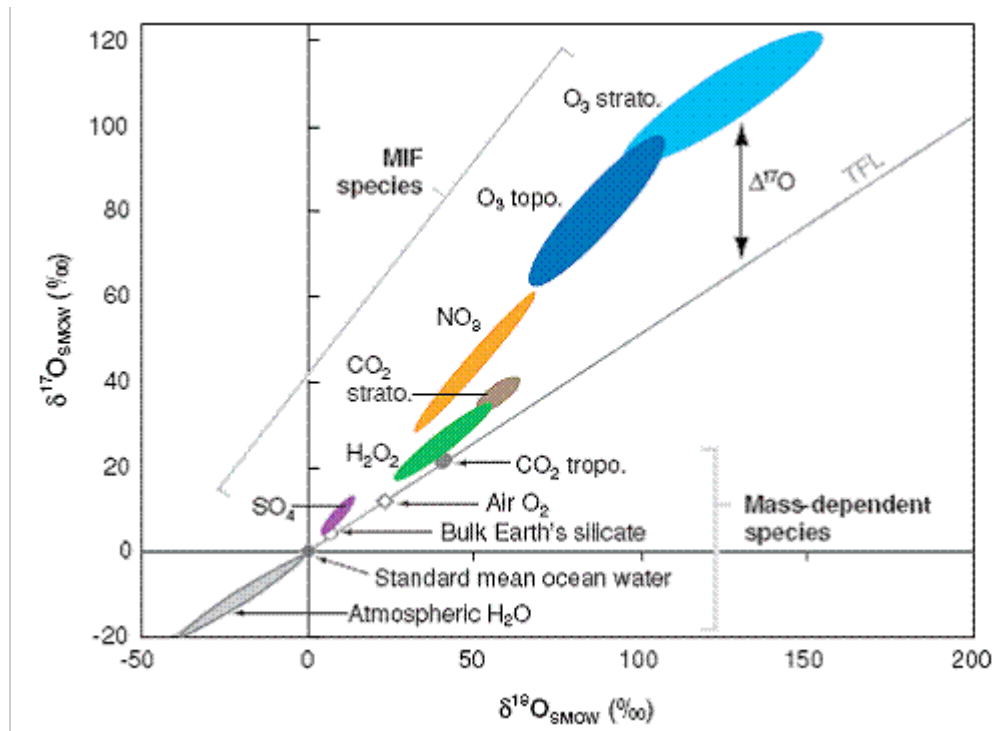


Figure 3 : Composition isotopique en oxygène des principaux réservoirs d'oxygène de la Terre (O_2 , H_2O , silicate) et des espèces atmosphériques. La plupart des espèces atmosphériques possède une anomalie isotopique significative (d'après (Thiemens, 2006)).

A - Développements analytiques

L'émergence d'une discipline fait systématiquement appel à des développements analytiques, eux mêmes associés à des avancées technologiques. Dans le cas des FIM, la difficulté réside dans la possibilité de mesurer tous les rapports isotopiques et pas seulement le rapport isotopique majeur. Pour le système oxygène, il y a nécessité de mesurer le rapport $\delta^{17}\text{O}$ en plus du $\delta^{18}\text{O}$, pour le système soufre le $\delta^{33}\text{S}$, le $\delta^{36}\text{S}$, en plus du couramment reporté $\delta^{34}\text{S}$. Or, jusqu'aux découvertes des FIM, la mesure de $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$ était au pire oubliée, au mieux négligée. La corrélation robuste basée sur les masses ($\delta^{17}\text{O} = 0.52 \delta^{18}\text{O}$; $\delta^{33}\text{S} = 0.52 \delta^{34}\text{S}$; $\delta^{36}\text{S} = 1.9 \delta^{34}\text{S}$) n'incitait pas à mesurer ces rapports mineurs car d'une part ils pouvaient être obtenus simplement par calcul et d'autre part ils n'apportaient pas d'informations géochimiques supplémentaires. Cela a bien évidemment changé depuis la découverte des FIM. Il existe cependant des contraintes très fortes pour effectuer ces mesures. En premier lieu, la spectrométrie de masse à rapport isotopique impose dans la majorité des cas l'introduction de l'échantillon sous une forme gazeuse. Il y a donc lieu de « préparer » en amont certains échantillons (solide, liquide, soluté) tout en conservant l'intégrité isotopique. En deuxième lieu, il faut éviter les interférences isobariques, c'est à dire introduire un gaz dont la composition isotopique ne pourrait être résolue en masse par le spectromètre. Cette dernière contrainte interdit par exemple la mesure directe de $\delta^{17}\text{O}$ sur une molécule comme CO_2 , très exploitée en spectrométrie de masse pour sa facilité de fabrication et de manipulation car $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ ne sont pas résolus par les spectromètres et sont collectés sur la même cage de Faraday à la masse 45. La mesure de ^{17}O impose de travailler sur O_2 . Il en va de même pour les isotopes du soufre, seul le gaz SF_6 permet une cartographie complète des isotopes du soufre, le fluor étant mononucléide ^{19}F (c'est-à-dire ne présentant qu'un isotope stable), toute variation de masse de SF_6 est alors forcément une retranscription des isotopes du soufre. La spectrométrie de masse a de fait toujours bénéficié de développements technologiques et des connaissances générales de la chimie (McKinney et al., 1950).

Une part significative de mes travaux touche aux avancées techniques de l'analyse en spectrométrie de masse [A5], [A8], [A11], [A16], [A37]. La plupart des mes efforts en ce sens l'ont été lors de mon séjour aux EU. Ils seront exposés dans les chapitres suivants. Nul besoin de les détailler ici et de les sortir de leur contexte scientifique. En revanche, et bien que cela n'ait pas fait l'objet de publications *ad hoc*, il ne me semble pas inutile d'exposer la mise en place du laboratoire d'analyse isotopique dont j'ai la charge depuis mon arrivée au CNRS.

Moyens analytiques acquis et disponibles

Dès mon retour en France, une grande partie de mon énergie a été consacrée à me rendre autonome vis-à-vis des moyens analytiques nécessaires à la conduite de mes projets scientifiques, seuls garants d'une indépendance et d'une liberté d'entreprise. En première approximation, j'avais estimé les fonds nécessaires à l'implantation du nouveau spectromètre de masse à secteur magnétique et à l'aménagement du laboratoire d'accueil à environ 300 k€. Ce montant comprenait l'acquisition du spectromètre de masse pour 220 k€ et l'aménagement du laboratoire pour 80 k€ (contrôle des fluides, chimie, ligne à vide, jauge à vide, capteur de pression, régulateur de température, four, onduleur, interface GC-MS, etc). Malgré un travail important de recherche de fonds et un soutien conséquent des organismes de tutelle (INSU, ministère de la recherche, Prix Balzan, crédits LGGE/OSUG), la totalité des équipements escomptés n'a toujours pas pu être réunie à ce jour. Ces difficultés de financement sont en partie à relier au système d'embauche du CNRS qui ne prévoit aucun support financier aux primo arrivants mais aussi au mode de financement de certains programmes qui ne délivre les

fonds que par tranche et ce même pour l'acquisition de matériel ! Très pénalisantes ont aussi été les notifications de crédits qui ne suivaient pas la demande de crédit initiale, pourtant acceptée. Cette lenteur a nécessairement provoqué des tensions sur des engagements que j'avais par ailleurs (projet INSU, européen, démarrage d'une thèse, etc.) ce qui a abouti par exemple au non financement d'un projet PNCA en 2005 pour manque de données sur les projets antérieurs. Le maintien de collaborations soutenues [P5], [P9] avec mes collègues américains a permis de palier ces défaillances. Une grande partie de mon énergie durant mes trois premières années au CNRS fût donc de trouver les fonds disponibles pour monter mon laboratoire. Il a fallu pas moins de 5 programmes [P2] [P3] [P4] [P17] et [P19] pour disposer des fonds nécessaires au fonctionnement du laboratoire sans pour autant atteindre les ambitions de départ. Je ne dispose toujours pas au moment de la rédaction de ce mémoire d'une ligne d'analyse des isotopes du soufre, les mesures provenant toujours de l'UCSD. L'obtention récente d'ANR devrait permettre enfin de lever ces derniers verrous [P24] et [P25].

Je pense toutefois que les capacités analytiques du laboratoire ont atteint un niveau international même si elles restent modestes en comparaison d'autres équipes. Je dispose pour accomplir mes missions :

- d'un spectromètre Finnigan MAT253, la machine la plus performante du marché et la seule à pouvoir mesurer les isotopes du soufre
- d'une ligne de préparation des isotopes de O et N du nitrate,
- d'un système d'introduction GC flux continu Gas Bench,
- d'une ligne à vide pour la préparation d'échantillon « off-line »,
- d'analyseurs chimiques pour la mesure des concentrations d'espèces solubles et gazeuses,
- d'un spectromètre quadripolaire pour l'indentification moléculaire,
- d'équipements optiques pour des études de photolyse de la neige,
- d'un laboratoire de chimie équipé,

Devrait s'y adjoindre dans les mois à venir :

- une chaîne chromatographie ionique semi préparatoire pour l'analyse du sulfate
- un cryostat hélium liquide pour la condensation des gaz
- une chaîne colorimétrie d'analyse en continu des carottes de glace
- de manipulateurs d'échantillon

L'analyse isotopique reste une science hautement expérimentale. Le maintien dans le peloton de tête de ce domaine de recherche est très dépendant d'une instrumentation scientifique coûteuse, spécifique et attachée à un savoir faire. Peu exposés dans les publications scientifiques, les moyens analytiques n'en restent pas moins fondamentaux dans l'exécution de nos missions et nécessitent une veille technologique permanente ; point que je souhaitais présenter avant de passer en revue mes travaux scientifiques.

B - Le sulfate et sa composition isotopique

L'intérêt de cette molécule réside dans sa bonne conservation dans les enregistrements glaciologiques, dans son rôle de régulateur climatique supposé (volcanisme, formation d'aérosols et de noyaux de condensation) et de son mode de formation, faisant intervenir les trois principaux oxydants de l'atmosphère, OH, O₃ et H₂O₂ dans deux phases bien distinctes (Figure B1). Des études conjointes menées au laboratoire de M. Thiemens venaient de démontrer l'existence d'une anomalie isotopique $\Delta^{17}\text{O}$ sur le sulfate. Afin de pouvoir extraire de cette anomalie isotopique une information pertinente sur les modes de formation du sulfate et éventuellement de l'appliquer aux enregistrements glaciologiques, il devenait impératif de comprendre sa genèse. Durant mes premières années à l'UCSD je me suis attaché à déchiffrer ce signal isotopique.

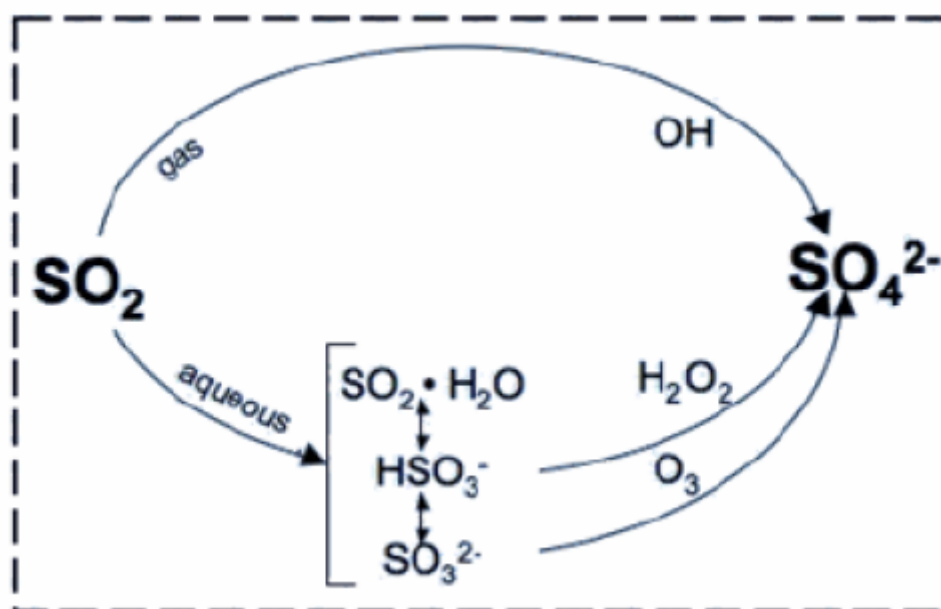


Figure B1 : Schéma simplifié des différentes voies d'oxydation de SO₂ en sulfate illustrant l'oxydation en phase aqueuse (branche inférieure) et gazeuse (branche supérieure). Un des objectifs de l'étude des compositions isotopiques du sulfate est de pouvoir décrire ces mécanismes à partir, entre autres, de la mesure de $\Delta^{17}\text{O}$.

B.1. Travail sur les précurseurs

Une des mes premières études a consisté à étudier le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), oxydant puissant de l'atmosphère, très soluble et participant activement à la conversion du SO₂ en sulfate en phase aqueuse (Figure B1). Aucune mesure isotopique de $\delta^{17}\text{O}$ n'était reportée dans la littérature et mon premier travail a consisté à adapter la méthode d'analyse proposée par Holt and Kumar (1987) pour la mesure de $\delta^{18}\text{O}$. La technique s'appuie sur l'oxydation de H₂O₂ en O₂ par KMnO₄ en milieu acide :



Cette méthode était très attractive car elle aboutit à la formation directe de O_2 , molécule justement utilisée pour la mesure de $\delta^{17}O$. Après une phase de développement analytique et de mise au point, focalisée sur l'élimination des blancs (O_2 dissous), la décomposition quantitative de H_2O_2 en milieu aqueux, et l'extraction totale du O_2 produit, j'ai procédé aux premières mesures du $\delta^{17}O$ de H_2O_2 dans les eaux de pluie ([A5] et Figure B2).

Celles-ci ont révélé la présence d'un excès de ^{17}O compris entre 1.5 et 2.5 ‰. L'autre observation marquante était l'étendue des mesures couvrant une plage de $\delta^{18}O$ allant de 20 à près de 60 ‰ parallèle à la droite de fractionnement dépendant de la masse, ce qui semblait excessivement large pour un composé produit par une source unique, impliquant des radicaux présents uniquement le jour. La réponse est venue en étudiant le fractionnement isotopique cinétique associé à la réaction $HSO_3^- + H_2O_2$, puits important de H_2O_2 . La constante de fractionnement de cette réaction a été établie à $\epsilon = -18$ ‰ avec un $\beta = 0.510$, démontrant que cette réaction était probablement à l'origine du fractionnement important de $\delta^{18}O$ (H_2O_2) sans pour autant introduire d'anomalie isotopique. Comme aucun paramètre météorologique n'avait pu être associé aux variations de $\Delta^{17}O$ durant ces observations, il convenait d'entreprendre une étude spécifique sur la source de production de H_2O_2 pour en comprendre l'origine.

Dans l'atmosphère H_2O_2 est produit par la succession des réactions suivantes :

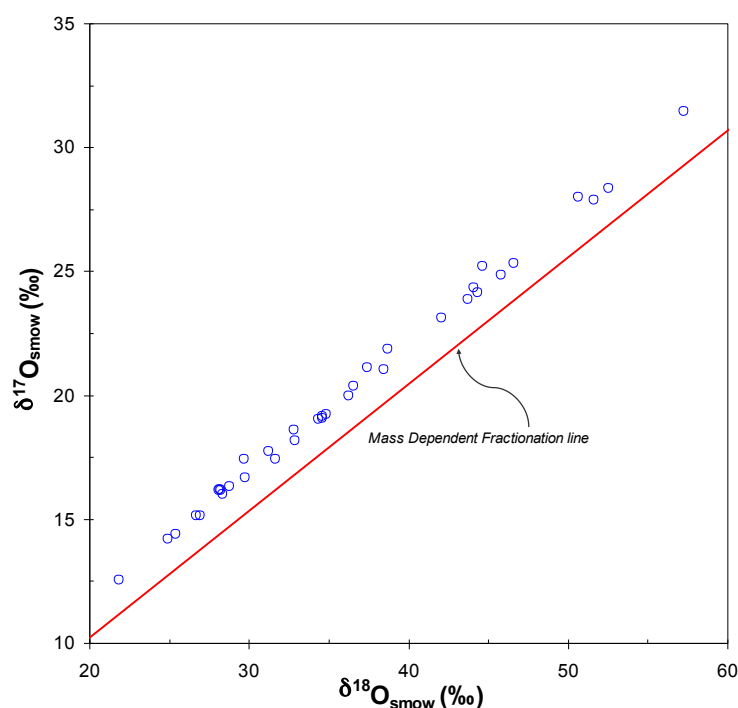


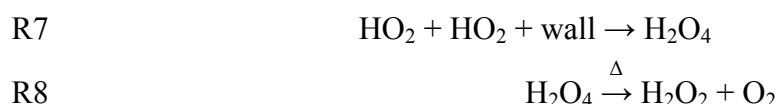
Figure B2 : Diagramme trois isotopes ($\delta^{17}O$ vs $\delta^{18}O$) des premières mesures isotopiques de H_2O_2 dans des eaux de pluie de San Diego.

La manipulation de radicaux est un exercice difficile en cinétique chimie, elle l'est encore plus en isotopie où la capture de radicaux s'avère impossible. Mon travail a consisté à construire une ligne basée sur la génération de radicaux HO_2 produits à partir de $H+O_2$ [A4]. Je me suis appuyé sur les études de cinétique chimie où le radical HO_2 est couramment utilisé. La ligne consistait à mélanger un flux de O_2 avec un flux de H produit en amont par décharge radio fréquence (RF) d'un flux de H_2 . Après une zone réactive, les produits de réaction étaient piégés à la température de l'azote liquide. Le comportement thermodynamique, associé à une littérature abondante du système H_2-O_2 permettaient de déterminer les réactions

prépondérantes aboutissant aux produits de réaction suivant des régimes définis par $H > O_2$ ou $H < O_2$. Le premier régime favorise préférentiellement la formation de H_2O_2 via



Tandis que le deuxième régime privilégie :



Le superoxyde d'hydrogène H_2O_4 n'est stable qu'à très basse température et se décompose spontanément en H_2O_2 au dessus de 113 K, ce qui est le cas dans l'atmosphère. La figure B3 reporte les compositions isotopiques obtenues pour H_2O_2 et le O_2 émis par la réaction R8 au réchauffement du piège. Quel que soit le régime, H_2O_2 possède une composition anormale, tout comme H_2O . À l'évidence, l'enchaînement des réactions de O_2 par H est un processus FIM. Les caractéristiques similaires entre l'eau et les produits de décomposition de H_2O_4 écartaient la réaction R7 comme origine du FIM car la formation de H_2O implique l'intervention des radicaux OH. Seule une réaction en amont de HO_2 et OH pouvait être à l'origine des FIM. La formation du radical HO_2 devait être ce point de convergence, commun à la formation de H_2O et de H_2O_2 dans les deux régimes. Une analyse attentive de la littérature sur les cinétiques et les calculs *ab initio* couplée à mes mesures isotopiques m'a conduit à proposer la réaction $H+O_2$ comme origine de l'anomalie. Bien qu'il reste quelques incertitudes sur le détail des mécanismes matérialisés par une pente β s'écartant de la valeur idéale de 1 et une intersection à l'origine différente de zéro (ce qui est aussi observé dans le cas de l'ozone lorsque quelques réactions mineures perturbent sa formation), l'essentiel est que nous possédons une clef d'explication de l'anomalie de H_2O_2 de l'atmosphère dont les anomalies de laboratoire reproduisent celles observées pour des niveaux d'enrichissements de $\delta^{18}O(H_2O_2)$ équivalents.

Beaucoup reste à faire pour mieux quantifier et comprendre le système H_x/O_x , le relier aux observations atmosphériques et à une théorie fiable. Malheureusement, l'absence d'instrumentation et de systèmes expérimentaux adéquats à UCSD ne permettait pas d'approfondir ce sujet. L'analyse conjointe de la cinétique chimique et de l'isotopie demande le développement d'une approche spécifique et d'un laboratoire dédié. C'est une science en soi que peu de laboratoires abordent, soit par méconnaissance du sujet soit par les difficultés de réunir les compétences et les moyens financiers nécessaires. Dans ce qui suit, nous rencontrerons de nouveau ce type de limite dans l'analyse. La constitution d'un réseau Marie Curie autour des thématiques FIM [P22] a justement pour but de palier à ces insuffisances en mutualisant les moyens et les compétences de plusieurs laboratoires européens.

En conclusion de cette étude se dessinait un tableau général où deux des trois principaux oxydant de SO_2 possédaient une anomalie isotopique : H_2O_2 et O_3 respectivement. Les études

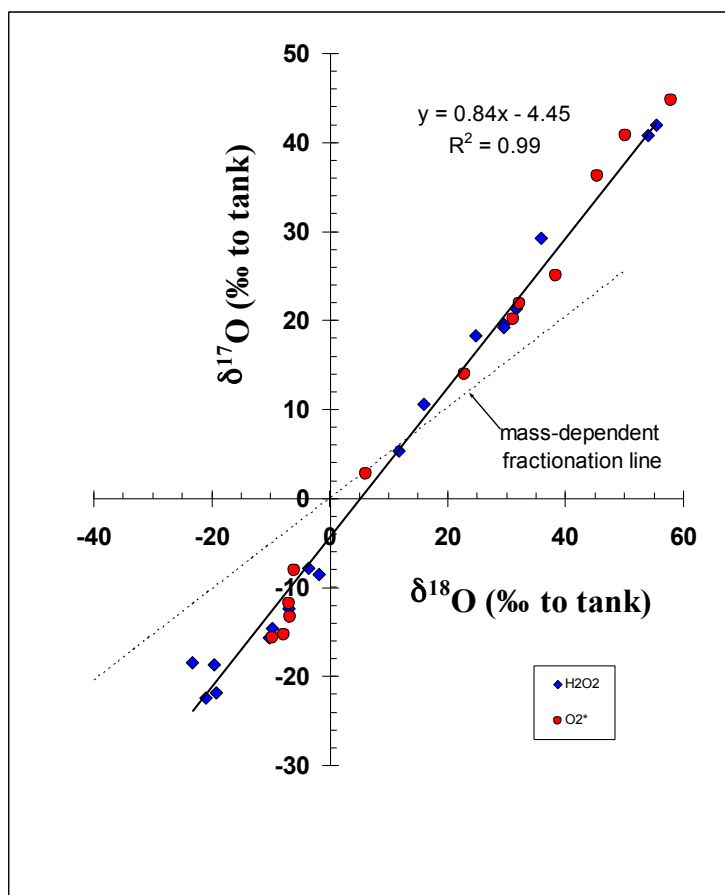
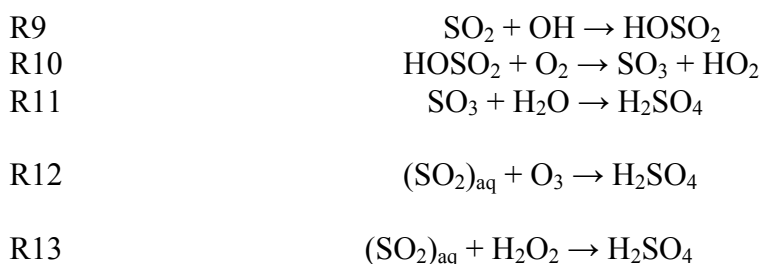


Figure B3 : Composition isotopique des produits de la décomposition de H_2O_4 sur un diagramme 3-isotopes. Les compositions anormales pointent vers un processus FIM lors de formation de HO_2 .

B.2. Etude des transferts d'anomalie durant la conversion $S(IV) \rightarrow S(VI)$

A l'UCSD, j'ai construit plusieurs dispositifs expérimentaux permettant l'étude des réactions suivantes :



R9-11 représente la chaîne de réaction homogène en phase gaz de conversion de SO_2 en sulfate par attaque des OH dans l'atmosphère tandis que R12 et R13 représentent la conversion de SO_2 en sulfate dans les gouttelettes d'eau des nuages. S'ajoute à ces réactions, l'oxydation par O_2 catalysée par des métaux comme Fe et Mn. Pour chaque type de réaction les oxydants étaient produits en faisant varier leur anomalie isotopique à l'exception de OH et O_2 , tout le reste étant égal. Le sulfate était décomposé suivant une technique géochimique lourde, impliquant la conversion du sulfate en CO_2 (mélange sulfate + C à haute température

sur les échanges isotopiques entre OH et H_2O dans l'atmosphère avaient par ailleurs montré qu'à l'exception des situations où la teneur en H_2O est extrêmement faible dans l'atmosphère ((Zahn et al., 2006), [A23]) OH est en équilibre isotopique avec la vapeur d'eau (Dubey et al., 1997; Masgrau et al., 1999), éliminant toute anomalie potentiellement issue de la réaction $O_3 \rightarrow O(^1D)$ et $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$. A ce stade, il m'a semblé intéressant de conduire une nouvelle étude portant sur la quantification du transfert d'anomalie des oxydants vers le sulfate, en passant en revue les mécanismes décrits sur la figure B1.

sous vide), puis la fluoration du CO_2 par BrF_5 (48h à 800 °C), conduisant à la formation de CF_4 et O_2 quantitativement. Cette étude a été fastidieuse, additionnant les techniques du vide, de la chimie aqueuse, des dispositifs de production de radicaux (décharges RF, micro ondes, électriques), 4 différentes lignes à vide et la manipulation de produits toxiques et dangereux (BrF_5), à tel point qu'aujourd'hui je me demande si j'aurais le temps de reconduire une telle entreprise ! L'ensemble des résultats est reporté tableau 1. La première évidence qui ressort est qu'aucune réaction ne produit une anomalie par un processus FIM (colonnes 4 et 6). En d'autres termes si l'oxydant ne possède pas d'anomalie, tel est le cas pour le sulfate produit, démontrant que l'anomalie atmosphérique mesurée sur le sulfate provient d'un transfert de H_2O_2 et de O_3 . La dernière colonne donne la pente de corrélation entre l'anomalie de l'oxydant et du sulfate produit. Par simple bilan de masse sur la provenance des oxygènes du sulfate, le taux de transfert d'anomalie et les possibles échanges isotopiques peuvent être déduits. La réaction $\text{SO}_2 + \text{OH}$ est clairement un processus dépendant de la masse contrairement par exemple à $\text{CO} + \text{OH}$ (Röckmann et al., 1998). Il en est de même pour l'oxydation par O_2 catalysée par les métaux. L'impossibilité de mesurer la composition isotopique de OH interdit ici un bilan de masse. Avec un coefficient proche de 0.25, la réaction $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ est directe sans échange isotopique que ce soit pour SO_3 ou le complexe activé H_2OSO_3 avant réorganisation en H_2SO_4 . Dans le cas de l'oxydation par H_2O_2 , le coefficient indique que les deux oxygènes de H_2O_2 se retrouvent sur le sulfate, résultat débattu dans la littérature (McArdle and Hoffmann, 1983; Penkett et al., 1979) mais proposé par (Dole et al., 1952). Pour l'ozone, seul un des trois atomes est transféré statistiquement, c'est-à-dire que les trois atomes de l'ozone ont la même réactivité chimique. Ce point est important car comme le montre la figure B4, la structure ouverte de l'ozone implique des atomes d'oxygène non équivalents.

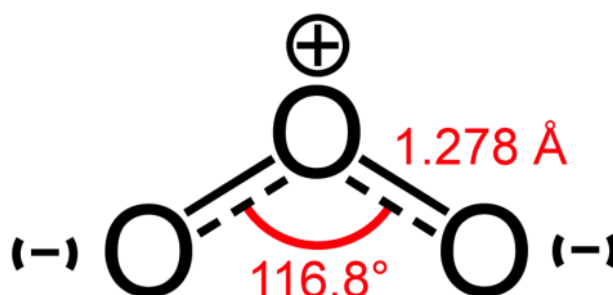


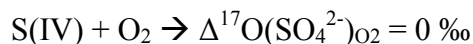
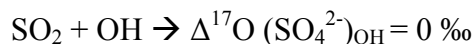
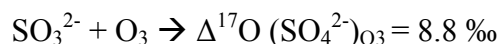
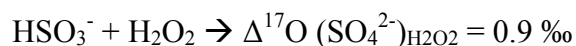
Figure B4 : Structure moléculaire de l'ozone montrant la non équivalence des atomes d'oxygène. L'atome central est doublement lié contrairement aux atomes terminaux ce qui tendrait à rendre ces derniers plus réactifs et facilement détachables.

Or, comme je l'ai mentionné en introduction, seules les formes asymétriques possèdent une anomalie, de sorte que les atomes terminaux ont une anomalie isotopique plus importante que la molécule prise dans son ensemble. Il est donc de la plus grande importance de déterminer quel atome est transmis sachant que chaque réaction chimique à sa propre dynamique et qu'aucune généralité ne peut être avancée. Nous verrons que dans le cas de réaction en phase gaz, un transfert préférentiel des atomes terminaux se produit contrairement à ici. Il s'ensuit que l'anomalie isotopique du sulfate peut être décomposée en composantes sur la base des anomalies atmosphériques de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène, chacune caractérisant une voie réactionnelle :

Tableau 1: Résumé des résultats isotopiques obtenus lors d'une étude détaillée de l'oxydation du S(IV). MD et MI représentent des compositions isotopiques dépendantes et indépendantes de la masse respectivement. Les erreurs expérimentales associées à la mesure de $\Delta^{17}\text{O}$ sont estimées ≤ 0.2 ‰. Les pentes et leur déviation standard sont calculées par la méthode des moindres carrés.

Reaction	Phase	Reactant			Product Sulfate		$\Delta^{17}\text{O}$ slope S(VI)/Oxidant
		S species isotopic type	Oxidant		Isotopic type	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	
			isotopic type	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)			
SO ₂ + OH	gas	MD	MD	0 [¶]	MD	0.14	N/A
		MD	MD	0 [¶]	MD	0.12	
		MD	MD	0 [¶]	MD	0.15	
		MD	MD	0 [¶]	MD	0.24	
		MD	MD	0 [¶]	MD	0.22	
SO ₃ + H ₂ O	gas	MD	MD	0.04	MD	0.027	0.21±0.01
		MD	MD	0.04	MD	0.10	
		MD	MI	-8.71	MI	-0.87	
		MD	MI	-8.71	MI	-1.64	
		MD	MI	37.01	MI	8.32	
S(IV) + H ₂ O ₂	aqueous	MD	MD	-0.18	MD	-0.08	0.47±0.04
		MD	MD	-0.18	MD	-0.17	
		MD	MD	-0.18	MD	-0.22	
		MD	MI	-7.67	MI	-2.98	
		MD	MI	-10.62	MI	-4.07	
		MD	MI	9.24	MI	4.69	
		MD	MI	-7.56	MI	-2.74	
		MD	MI	4.16	MI	2.14	
		MD	MI	1.60	MI	0.66	
		MD	MI	-3.46	MI	-1.01	
		MD	MI	-1.64	MI	-0.64	
		MD	MI	-0.59	MI	-0.26	
		MD	MI	-1.59	MI	1.46	
		MD	MI	3.75	MI	3.16	
		MD	MI	6.47	MI	5.02	
		MD	MI	2.82	MI	2.13	
S(IV) + O ₃		MD	MD	-0.18	MD	0.12	0.24±0.02
		MD	MI	-9.89	MI	-0.67	
		MD	MI	18.95	MI	4.70	
		MD	MI	19.37	MI	7.01	
		MD	MI	7.32	MI	3.57	
S(IV) + O ₂ catalyzed by Fe by Mn by Fe & Mn	aqueous	MD	MD	-0.23	MD	-0.01	N/A
		MD	MD	-0.23	MD	-0.03	
		MD	MD	-0.23	MD	0.01	

[¶]not directly measured but presumed, N/A stands for Not Applicable.



La cinétique de la réaction aqueuse avec l’ozone étant très fortement dépendante du pH (Seinfeld and Pandis, 1998), une différenciation entre les deux voies hétérogènes O_3 et H_2O_2 est possible suivant le pH des gouttelettes d’eau.

Depuis cette étude, il est devenu possible d’analyser l’anomalie du sulfate en terme de proportion relative des différentes voies d’oxydation et ainsi d’apporter de nouvelles contraintes pour les modèles de chimie/transport en notant que seules les oxydations en phase aqueuse du soufre sont génératrices d’anomalies isotopiques.

B.3. Mesures atmosphériques

La suite logique de ce processus de recherche était de documenter dans différents milieux et environnements terrestres l’anomalie isotopique du sulfate. Ce travail a été accompli en collaboration avec des étudiants de l’UCSD et notamment Charles W. Lee. Avec cet étudiant, nous avons documenté pour la première fois l’anomalie isotopique du sulfate, pour l’occasion sur le site de l’Université de Californie à San Diego [A10], suite à quoi nos collègues géologues de l’UCSD ont pu identifier de manière univoque d’immenses dépôts de sulfate atmosphériques faussement attribués au sel de mer (Bao et al., 2000a; Bao et al., 2000b; Bao and Marchant, 2006). Poursuivant ce travail de défrichage, dans le cadre d’un programme OTAN que j’avais déposé avant mon départ pour l’UCSD [P1], nous nous sommes intéressés à la signature isotopique du sulfate primaire produit lors de combustions. Un des objectifs était de tester la robustesse de nos propositions et de déterminer si l’anomalie isotopique pouvait servir à identifier de telles sources. En partenariat avec Hélène Cachier du Laboratoire des Sciences du Climat et de l’Environnement (LSCE), plusieurs échantillons représentant différents types d’émission de combustion ont été étudiés. Tous ont montré dans les limites d’incertitudes l’absence d’anomalie isotopique [A15]. Un exemple des résultats obtenus est présenté figure B5. Ce résultat est la conséquence de schémas d’oxydation ne faisant intervenir aucun des deux oxydants (H_2O_2 et O_3) de la phase aqueuse. Cette étude nous a conforté dans la justesse de notre analyse sur les sources possibles de l’anomalie isotopique du sulfate.

Ce travail de documentation s’est poursuivi en collaboration avec un autre étudiant de l’UCSD (Justin McCabe). Nous avons conduit plusieurs études isotopiques dans le cadre de sa thèse. L’une d’elles concernait l’étude du sulfate à la station d’observation de Alert, au Nord du Canada (82.5°N, 62.3°W) où la composition de l’aérosol est suivie depuis 1980 par Environnement Canada. Les données obtenues ont été comparées à la sortie d’un modèle de chimie-transport à l’échelle mondiale (Feichter et al., 1996) qui fournissait les parts relatives des voies d’oxydation de S(IV) par OH, H_2O_2 et O_3 au nord du quarantième parallèle. Sur la base du modèle était pronostiqué l’anomalie du sulfate à partir de l’équation bilan :

$$\Delta^{17}O(SO_4^{2-}) = f_{OH} \times \Delta^{17}O(SO_4^{2-})_{OH} + f_{H_2O_2} \times \Delta^{17}O(SO_4^{2-})_{H_2O_2} + f_{O_3} \times \Delta^{17}O(SO_4^{2-})_{O_3}$$

avec $f_{OH} + f_{H_2O_2} + f_{O_3} = 1$

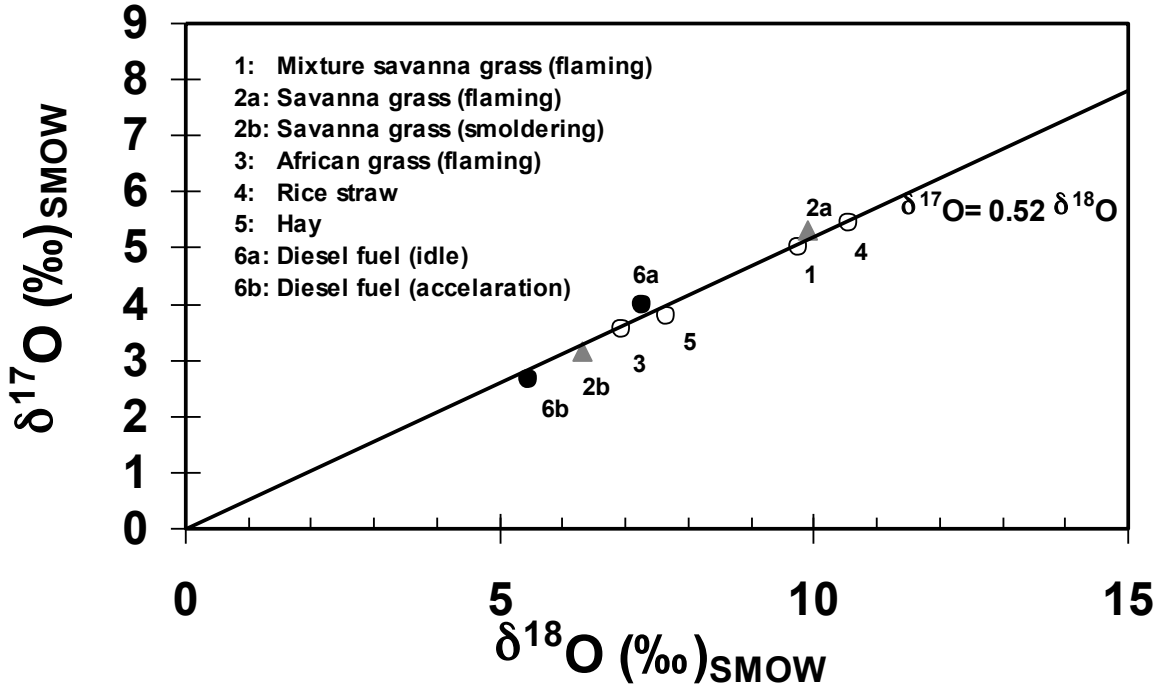


Figure B5 : Analyse isotopique du sulfate primaire émis lors de différents types de combustion, tous montrent une composition isotopique des oxygènes du sulfate normale.

et où f_x représente la part relative de la voie d'oxydation x et $\Delta^{17}O(SO_4^{2-})_x$ l'anomalie transmise par cette voie d'oxydation issue de mes travaux de laboratoire. La figure B6 présente les moyennes mensuelles de l'anomalie isotopique du sulfate mesurées à Alert comparées aux valeurs pronostiquées par l'équation isotopique bilan dont les valeurs de f étaient extraites de (Feichter et al., 1996). Sur les deux jeux de données un cycle saisonnier se dessine avec des valeurs plus basses en été, justifiées par l'importance relative plus forte de la réaction OH au maximum d'ensoleillement qui ne produit aucune anomalie. En revanche, il est évident que les anomalies hivernales sont surestimées par le modèle, lequel donne une importance trop grande à la réaction d'oxydation par l'ozone. Pour lever les divergences entre modèle et observations, nous avons proposé d'introduire un terme supplémentaire d'oxydation de S(IV) par une réaction non incluse dans le modèle et ne générant pas d'anomalie, cette voie d'oxydation devant se faire au dépend de celle de l'ozone. L'accord est obtenu quand la part d'oxydation par l'ozone passe de $\sim 15\%$ en moyenne hivernale (donnée par le modèle) à 5% au profit de la voie d'oxydation complémentaire. Un candidat naturel était bien sûr l'oxydation par l'oxygène moléculaire catalysée par les métaux de transition qui présente les avantages de ne pas nécessiter de lumière et de ne transmettre aucune anomalie. Cette proposition a été reprise lors d'une étude de modélisation chimie/transport accomplie avec le modèle numérique GEOS-CHEM. Elle a confirmé l'importance que pouvait prendre cette voie d'oxydation, avec une contribution pouvant atteindre 60% en hiver à Alert (Alexander et al., 2009, Figure B7).

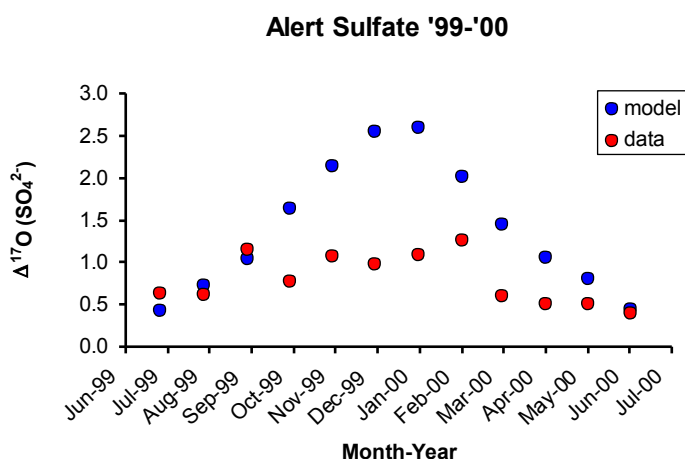


Figure B6 : Observation des anomalies d'oxygène du sulfate comparées aux sorties d'un modèle 3D chimie/transport.

calcul des anomalies du sulfate sur la base de mes travaux de laboratoire. Lors des campagnes internationales INDOEX dont l'objectif était de déterminer les sources et l'impact radiatif des aérosols au dessus de l'océan Indien, plusieurs séries de filtre ont été collectées durant les campagnes en mer. Ici, contrairement au cas de Alert, le modèle avait tendance à sous-estimer les anomalies du sulfate. L'étude comparée du modèle et des données isotopiques nous a obligé là aussi à revoir les mécanismes d'oxydation du soufre par l'ozone sur les aérosols alcalins. Seule cette réaction peut produire des anomalies supérieures à 1 ‰, ce qui était le cas durant la campagne INDOEX. Or, cette réaction n'est importante que lorsque le pH des gouttelettes est supérieur à 5, les aérosols marins constituant de fait des sites potentiels où la conversion par l'ozone peut s'effectuer. En dessous d'un pH 5, H₂O₂ prédomine, conduisant à

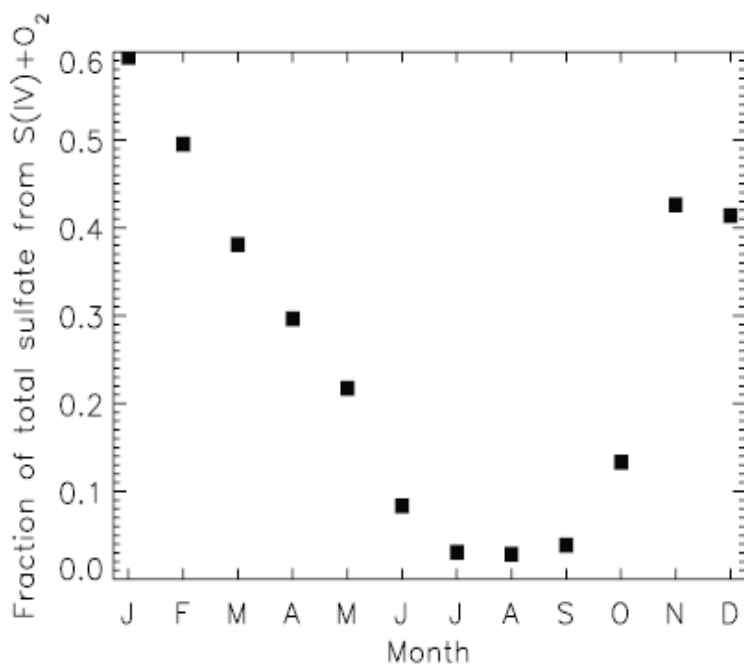


Figure B7 : Part relative d'oxydation de SO₂ par les métaux de transition déduit du modèle GEOS-CHEM au site de Alert (Alexander et al., 2009).

L'écart entre notre estimation et celle de Alexander est justifié par les intégrations sur des bandes de latitudes différentes entre les deux approches.

Ce travail de comparaison modèles/observations a aussi bénéficié d'une étude supplémentaire faite à partir du même modèle chimie/transport GEOS-CHEM de Harvard [A23]. Après sa thèse à UCSD, B. Alexander s'est formée à l'utilisation de ce modèle 3D en y adjoignant un module de

une anomalie maximale de 1 ‰. L'étude a montré que le modèle reproduisait les observations à la condition d'inclure la formation d'acide sulfurique par ozonolyse dans les embruns marins ; cette réaction d'oxydation s'interrompant une fois le pH en dessous de 5 atteint par l'absorption successive de gaz acides. Nous avons en corollaire rejeté l'idée avancée d'une régénération de l'alcalinité par la réaction OH+NaCl (Laskin et al., 2003), dont le résultat aurait été d'entretenir la transformation SO₂→H₂SO₄ par O₃ bien au-delà de la capacité alcaline intrinsèque de l'aérosol marin.

L'inclusion de cette réaction dans le modèle produit des anomalies du sulfate bien trop élevées. Enfin notre étude a montré qu'à l'échelle mondiale, la réaction sur les embruns marins influence peu la charge atmosphérique en sulfate à l'échelle mondiale (+ 1%) mais peut régionalement influencer la diminution de SO₂ de 30% à 70% dans les régions du monde à forte émission d'embruns (couche limite marine, océan circumpolaire). Ces études illustrent comment l'analyse des anomalies isotopiques peut apporter des contraintes sur les schémas chimiques des modèles.

C - Nitrate et sa composition isotopique

Le nitrate constitue l'autre espèce d'intérêt. Elle est présente dans les archives glaciologiques, est le produit final de l'oxydation des oxydes d'azote qui exercent un rôle fondamental sur la production/destruction de l'ozone, est le principal ingrédient des nuages polaires stratosphériques et constitue un nutriment de base pour la productivité biologique. La formation du nitrate atmosphérique fait appel à une chaîne oxydante faisant intervenir O_3 , les peroxydes HO_2/RO_2 , le radical OH , les oxydes de brome BrO , aboutissant à la formation des radicaux NO_2 , NO_3 , N_2O_5 dont l'oxydation aboutit à la formation d'acide nitrique (Figure C1). Il en résulte que la composition isotopique de l'oxygène du nitrate est un formidable intégrateur de ces différentes voies d'oxydation et de la capacité oxydante de l'atmosphère matérialisée par l'activité oxydante d'espèces comme OH , NO_3 , O_3 .

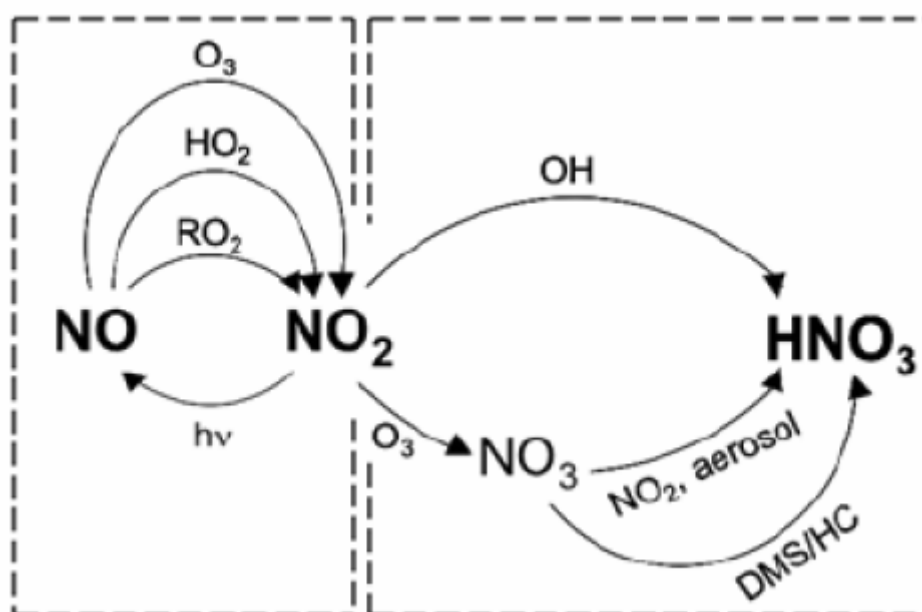


Figure C1 : Schéma réactionnel simplifié de la formation d'acide nitrique dans l'atmosphère à partir de l'oxydation des NO_x ($=NO+NO_2$). Cette transformation se fait en deux étapes, la première inclue l'équilibre photochimique diurne NO_x/O_3 puis les réactions de terminaison diurne (OH) et nocturne (NO_3) aboutissant à la formation de nitrate (ou acide nitrique). L'oxydation par BrO n'est pas représentée ici.

C.1. Quelques éléments théoriques

La traduction en terme d'anomalie isotopique de cette chimie a été effectuée en collaboration avec Samuel Morin durant son master recherche et sa thèse (2004-2008). Cet étudiant a produit un travail remarquable en remettant à plat et de manière exhaustive l'ensemble des connaissances du moment, en les développant puis en proposant un formalisme [A29]. Nul besoin ici de reproduire dans le détail ce formalisme et sa justification cinétique. Gardons à l'esprit que le principe reste le même que celui du sulfate, c'est-à-dire d'identifier l'origine des atomes d'oxygène, de leur conférer une anomalie isotopique et de leur adjoindre un poids statistique dépendant des taux de production/destruction des différentes réactions entrant dans le bilan du nitrate. On démontre ainsi que l'anomalie du nitrate se décompose en deux équations bilans :

$$\Delta^{17}O(NO_2) = \alpha \times \Delta^{17}O(O_3)^*$$

$$\Delta^{17}O(NO_3^-) = \frac{2}{3}\Delta^{17}O(NO_2) + \frac{1}{3}\Delta^{17}O(O_{ad})^*$$

où $\Delta^{17}O(O_x)^*$ indique l'anomalie de l'atome transféré qui n'est pas nécessairement équivalent à la valeur « bulk » de l'oxydant, c'est-à-dire celle généralement mesurée par le spectromètre. L'ozone est le cas typique où le $\Delta^{17}O$ des atomes terminaux est différent du $\Delta^{17}O$ de l'atome centrale. La première relation retranscrit le transfert d'anomalie dû à l'oxydation de NO en NO₂ par l'ozone, l'étoile symbolisant la différence entre la valeur d'anomalie « bulk » et celle réellement transmise. Comme les radicaux RO₂/HO₂ sont formés à partir de O₂, on admet que ces oxydants ne possèdent pas d'anomalie ; ils ne sont donc pas pris en compte dans le transfert. α représente la part relative des NO oxydée par O₃ au regard toutes les autres voies

possibles $\alpha = \frac{k_{NO+O_3}[O_3]}{k_{NO+O_3}[O_3] + k_{NO+RO_2}[RO_2]}$, avec k la constante cinétique tandis que la

deuxième expression correspond à l'ajout d'un atome supplémentaire provenant des réactions de terminaisons conduisant à la formation proprement dite de nitrate. Les équations bilans de transfert d'anomalie isotopique pour le nitrate intégrant les deux cycles sont données tableau 2.

Pour illustrer l'approche, prenons l'exemple de la réaction NO₃+RH. Le radical NO₃ est formé par la réaction NO₂ + O₃, son bilan est donc celui du NO₂ auquel il faut ajouter le transfert supplémentaire d'un atome de l'ozone, ce qui conduit au bilan net $\frac{2\alpha+1}{3} \times \Delta^{17}O(O_3)^*$. Ces bilans isotopiques cachent cependant des hypothèses non vérifiées sur

les atomes transférés que seule une approche de modélisation *ab initio* de dynamique moléculaire ou d'expérience de laboratoire peuvent lever. Quoi qu'il en soit, ce développement illustre avantageusement l'apport des anomalies isotopiques. Sous réserve d'avoir une anomalie de l'ozone bien contrainte, des taux de transfert compris et des conditions atmosphériques bien maîtrisées, la mesure de l'anomalie du nitrate permet de contraindre les concentrations des radicaux OH, BrO, RO₂, de l'ozone et les principales voies

Processus	$\Delta^{17}O(NO_3^-)$
NO+OH	$\frac{2\alpha}{3} \times \Delta^{17}O(O_3)^*$
NO ₃ +RH	$\frac{2\alpha+1}{3} \times \Delta^{17}O(O_3)^*$
Hydrolyse N ₂ O ₅	$\frac{4\alpha+1}{6} \times \Delta^{17}O(O_3)^*$
Hydrolyse HNO ₄	$\frac{3\alpha}{8} \times \Delta^{17}O(O_3)^*$
Hydrolyse BrONO ₂	$\frac{2\alpha+1}{3} \times \Delta^{17}O(O_3)^*$

Tableau 2 : Equations bilans des transferts d'anomalie isotopique des différentes voies d'oxydation conduisant à la formation de nitrate atmosphérique.

de formation des oxydes d'azote. C'est donc un outil puissant dont le développement pourrait clarifier bien des zones d'ombre subsistant sur le rôle des oxydes d'azote pour l'équilibre photochimique de l'atmosphère.

Les isotopes de l'azote sont eux plutôt considérés comme des traceurs de la source d'azote du fait de la conservation de la masse entre les sources et les puits. Ils apportent ainsi des contraintes importantes sur le flux de matière entre les réservoirs. On voit donc se dessiner à travers l'étude du nitrate atmosphérique une espèce modèle pour tester les théories de transfert d'anomalie isotopique avec l'espoir qu'elles fournissent d'importantes contraintes sur l'activité chimique de l'atmosphère et les flux de matière.

C.2. Etude en laboratoire

La compréhension des anomalies isotopiques et leur interprétation en terme de chemins réactionnels passent par une bonne connaissance des processus physico-chimiques responsables du transfert d'anomalie de l'ozone vers les produits oxydés comme je viens de l'exposer précédemment.

Dans le cadre d'une collaboration Franco-Indienne, financée par le Centre Franco Indien pour la Promotion de la science Avancée (CEFIPRA) [P19], le CNRS et l'INSU (LEFE-CHAT) [P10] [P12] [P15], une série d'expériences a été conduite au LISA, au LGGE et au PRL (Inde-Pr. Bhattacharya). L'objectif de ce projet était de déterminer quantitativement le transfert d'anomalie de O_3 à NO_2 au cours de l'oxydation de NO . Cette réaction est un maillon clef de l'équilibre photochimique entre les oxydes d'azote, précurseurs du nitrate, et l'ozone (Figure C1). Une bonne interprétation des anomalies du nitrate passe nécessairement par la compréhension de cette réaction, dont le paramètre α dépend fortement. Pour quantifier le transfert, deux connaissances s'imposent. Premièrement, il est nécessaire de connaître la répartition des isotopes au sein de la molécule d'ozone, les atomes terminaux de l'ozone n'étant pas équivalents à l'atome central et deuxièmement de connaître la probabilité de réaction de NO entre ces deux types d'atome d'oxygène de l'ozone. La première partie du problème a été appréhendée à la fois au LGGE et en Inde au PRL. La spectrométrie de masse ne pouvant distinguer les différents isotopomères (par ex entre $^{16}O^{18}O^{16}O$ et $^{18}O^{16}O^{16}O$), une approche chimique a été utilisée. Nous avons fait réagir de l'ozone (produit en phase gaz) dont nous connaissions *a priori* la composition isotopique globale avec de l'argent. Nous avons ainsi pu démontrer que la formation de Ag_2O découlait du transfert unique de l'atome terminal de l'ozone. Par bilan de masse, la distribution intramoléculaire des isotopes lourds de l'oxygène au sein de O_3 a pu être déterminée et est en accord avec des études théoriques (Marcus, 2008). Notre étude montre que l'anomalie isotopique de l'ozone n'est présente que sur les atomes terminaux et qu'elle est nulle pour les atomes au centre de cette molécule pliée,

de sorte que son équation bilan $\Delta^{17}O(O_3) = \frac{2}{3}\Delta^{17}O(O_3)_{term} + \frac{1}{3}\Delta^{17}O(O_3)_{cent}$ se réduit à

$\Delta^{17}O(O_3)_{term} = \frac{3}{2}\Delta^{17}O(O_3)$. Ce point est essentiel car il est évident que suivant l'atome d'ozone transmis lors de réactions, le taux de transfert d'anomalie peut aller de 0 à $\frac{3}{2}\Delta^{17}O(O_3)$. Je rappelle que seule la mesure de $\Delta^{17}O(O_3)$ est accessible au spectromètre de

masse, bien qu'il semble qu'un jour, au moins au niveau du laboratoire, la mesure directe des enrichissements isotopiques des différentes formes d'ozone soit possible par spectrométrie d'absorption infrarouge. En terme de transfert, on s'attend à ce que ce soit essentiellement un atome terminal qui soit transmis lors de l'oxydation car il est moins lié que l'atome central. Dans un tel schéma, il est alors tout à fait concevable de mesurer une anomalie supérieure à celle de l'ozone même si elle est issue de cette molécule ! Ce travail de description de la distribution intramoléculaire de l'anomalie de l'ozone a fait l'objet d'une publication [A32].

Ce travail de compréhension des mécanismes primaires avait été initié sous une autre forme durant mon séjour à l'UCSD mais toujours en collaboration avec le Pr. Bhattacharya [A14].

Dans le cadre de ces études, il s'est avéré aussi nécessaire de produire de l'ozone sans anomalie isotopique pour des raisons de compréhension des systèmes étudiés [A37]. Une erreur courante est de croire qu'une conversion à 100 % de O_2 en O_3 en phase gaz permet d'obtenir de l'ozone « normal » puisque O_2 ne possède pas d'anomalie. Si du point de vue de l'analyse globale de l'ozone, on a effectivement $\Delta^{17}O(O_3) = 0$, il n'en est pas de même avec les atomes centraux et terminaux, l'excès d'anomalie des uns compensant le déficit des autres. Nous avons démontré avec le Pr. Bhattacharya et le Pr. Luz de l'Université de Jérusalem que l'électrolyse de l'eau conduisait la formation d'ozone sans aucune anomalie et avec une distribution statistique de sorte que $\Delta^{17}O(O_3) = \Delta^{17}O(O_3)_{cent} = \Delta^{17}O(O_3)_{term} = 0$. Un corollaire à ce résultat est qu'il vérifie la théorie actuelle de formation des anomalies isotopiques de l'ozone. L'autre point intéressant est que ce type d'ozone peut servir de référence absolue pour distinguer par spectroscopie infrarouge les différentes formes isotopiques de l'ozone.

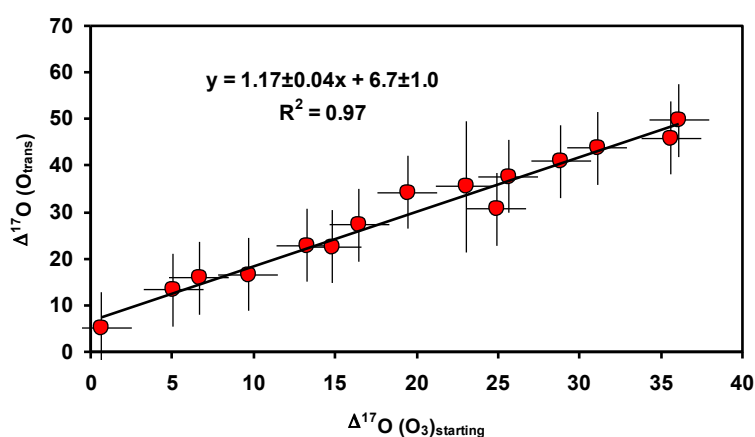


Figure C2 : Fonction de transfert d'anomalie de O_3 vers NO_2 . L'atome transféré correspond à celui qui est incorporé à NO pour former NO_2 . L'équilibre photochimique rapide dans l'atmosphère entre NO_x et O_3 assure une complète élimination de l'atome originel de NO émis par la source.

L'étape suivante a été conduite dans un premier temps dans la chambre réactionnelle du LISA, où l'évolution de la réaction $NO + O_3$ était suivie par spectrométrie infrarouge et la composition isotopique des réactifs et produits, après extraction, analysée au LGGE. Les séries d'expériences conduites au LISA ont malheureusement échoué. La taille importante de cette chambre ne permettait pas de contrôler de façon satisfaisante les interférences isotopiques. Si la chimie se déroulait selon le schéma attendu, les compositions isotopiques des produits étaient quant à elles corrompues par la présence de vapeur d'eau. L'expérience a été redimensionnée pour satisfaire les contraintes d'une ligne à vide classique, disponible au LGGE. La venue pour une visite de 2 mois du Prof. Bhattacharya sur un poste de chercheur invité a permis de finaliser cette expérience dont les résultats ont été publiés [A34]. Les deux points forts de cette expérience sont d'avoir déterminés le taux de transfert d'anomalie de O_3 à NO_2 (Figure C2) et le mécanisme réactionnel dans lequel seulement $8 \pm 5\%$ de l'atome central de O_3 est arraché par le NO . Ce résultat bien que surprenant est soutenu par le caractère non Arrhenius de sa cinétique de réaction (Clough and Thrush, 1967; Schurath et al., 1981) et par des expériences de jet moléculaire montrant une probabilité proche de 50 % de réaction de l'atome central à très haute température (van den Ende et al., 1982), laissant suggérer qu'une seconde voie réactionnelle s'ouvre avec l'augmentation de température. Ces résultats une fois publiés ont eu deux conséquences directes : d'une part une meilleure connaissance des mécanismes liant les anomalies du nitrate et la capacité oxydante de l'atmosphère et d'autre part l'apport de contraintes supplémentaires fortes sur les codes chimiques des modèles

chimie-transport alors que ces derniers reposent encore largement sur la seule mesure des concentrations d'espèces.

C.3. Le nitrate : les aspects analytiques

Toujours dans le cadre d'un travail collaboratif avec un étudiant de l'UCSD (Greg Michalski), nous avons mis au point une technique expérimentale permettant l'analyse des isotopes de l'oxygène du nitrate basée sur la formation de nitrate d'argent après extraction du nitrate d'une matrice simple. Ces travaux ont été publiés dans *Analytical Chemistry* [A16]. Cette méthode a permis de calibrer un nouveau standard international, référencé sous le nom de code USGS-35 et aujourd'hui distribué par l'agence internationale de l'énergie atomique (IAEA). Cette référence est utilisée pour la calibration des isotopes du nitrate et plus particulièrement des anomalies isotopiques de l'oxygène. Le but de cette méthode était d'analyser l'oxygène-17 sur des très petites quantités de nitrate (au niveau de la micromole) de manière à rendre cette mesure accessible au nitrate issu des carottes de glace et des atmosphères de bruit de fond.

De façon à être très vite opérationnel dans mes nouvelles fonctions au LGGE, avec Samuel Morin durant son stage M2R, nous avons reproduit cette méthode. Si cette technique a permis d'obtenir rapidement des résultats sur les aérosols collectés en Arctique (Projet OOTI [P6], [A28], [A29]), la lourdeur des manipulations (compter 1 échantillon/j), l'impossibilité d'automatiser la chaîne analytique, et la faible sensibilité (plusieurs litres d'eau nécessaires pour le nitrate des carottes de glace) condamnaient cette analyse à terme même si cette méthode a permis d'obtenir les premières quantifications.

Très vite cette méthode nous est apparue inadaptée au traitement des carottes de glace et à une automatisation de la chaîne analytique, garant d'une productivité conforme aux standards internationaux. A cette même époque, l'équipe de Daniel Sigman de l'Université de Princeton venait de proposer l'analyse des isotopes du nitrate à partir d'une digestion bactérienne (Casciotti et al., 2002; Sigman et al., 2001). Lors d'une visite dans ce laboratoire j'ai pu mesurer les avantages de cette méthode en procédant à l'analyse d'une série d'échantillons issue de la collecte d'aérosols à la station antarctique de Dumont d'Urville. Là où il aurait fallu plus d'un mois d'analyse avec la méthode de sel d'argent, ici les échantillons ont pu être traités en une semaine. Forts de cette démonstration, Samuel et moi avons développé cette technique au LGGE, par la suite optimisée par Joseph Erbland (doctorant). Devant notre manque d'expérience sur la croissance et la préservation de cultures bactériennes, je me suis appuyé sur le savoir faire du LTHE (équipe Jean Martins) qui nous met régulièrement à disposition des solutions bactériennes prêtes à l'emploi. La maîtrise de cette méthode a révolutionné notre façon d'approcher les problématiques environnementales. Les gains de productivité et de sensibilité sont de 2 à 3 ordres de grandeur : là où il fallait 5-10 μmol de nitrate, aujourd'hui seules 50-100 nmol suffisent sans aucune étape de purification réduisant d'autant les volumes de glace à traiter et les manipulations. Une année de collecte hebdomadaire d'aérosols est traitée en moins d'une semaine. Pour le traitement des carottes de glace, une étape de pré concentration a tout de même été ajoutée car les flacons d'analyse ne peuvent accommoder que quelques ml d'échantillon. Cette étape a été menée à bien par un post doctorant CNRS (Markus Frey) au moyen de résines échangeuses d'ions.

Nous disposons aujourd'hui d'une technique robuste, efficace et très performante, délivrant la cartographie isotopique complète sur des quantités infimes de nitrate. A notre connaissance nous sommes un des rares (sinon le seul) laboratoires au monde à proposer cette méthode (l'équipe de Princeton ayant abandonnée la mesure de ^{17}O) ce qui ouvre bien évidemment des perspectives intéressantes. Le pré traitement de l'échantillon étant réduit à ces plus simples

manipulations (collecte et stockage) et l'analyse automatisée, je viens d'ouvrir l'espace analytique de notre laboratoire à plusieurs collaborations (Etats Unis, Autriche, Italie, Maroc, Groupe Danone), tournées pour la plupart vers les pollutions des eaux de surface aux nitrates ou à l'eutrophisation des écosystèmes.

C.4. Analyse du nitrate atmosphérique

C.4.1. L'Arctique

Dès ma prise de fonction au LGGE, l'atmosphère Arctique est devenue un point de focalisation de mes recherches. Au-delà des problèmes environnementaux récurrents (acidification, pollution, réchauffement, bilan radiatif, etc), le bassin arctique présente la particularité de produire au lever du soleil, dans des conditions météorologiques particulières, une atmosphère extrêmement pauvre en ozone. L'émission massive de composés bromés est à l'origine de cette chute brutale de l'ozone dans ces régions du globe (ODE : Ozone Depletion Event). Ce faisant, cette particularité représente une situation unique où naturellement l'atmosphère est dépourvue d'ozone, constituant un cas de figure extrême pour tester la sensibilité des anomalies isotopiques à la variation du contenu en ozone de l'atmosphère. Très vite, avec le soutien de l'Institut Polaire IPEV et de nos collègues américains et canadiens, nous avons mis en place un programme d'étude de la basse atmosphère Arctique. Entre 2004 et 2007, quatre études ont rythmé nos travaux :

- Pré étude de la composition isotopique du nitrate durant les événements de déplétion d'ozone au printemps 2004 à Alert, Nanuvut, Canada (82° 32'N, 62° 19'W) avec le soutien de Jan Bottenheim, (Meteorological Service of Canada) qui nous a fourni les filtres d'aérosols et les méta données.
- Campagne OOTI [P6] : au printemps 2005, une campagne de 3 semaines (15 Mars - 5 Avril 2005) a été réalisée à Barrow, Alaska, en collaboration avec les projets nord-américains suivants : Pre-OASIS (PI : Paul Shepson, Purdue University), LEADDEX 2005 (PI : M. Sturm, CRREL et W. Simpson, University of Alaska Fairbanks) et OOTI (PI : Jan Bottenheim, Meteorological Service of Canada). Nous avons également bénéficié de collaborations avec G. Patton (PNL-NOAA) et D. Endres (NOAA-CMDL). Le but était de spatialiser les observations initiales d'Alert et de montrer ou non leurs généralités.
- Campagne IOANA [P8] : Menée à la station de recherche Ny Ålesund (Spitzberg) entre Février et Mai 2006, elle visait à mieux comprendre les liens entre teneur en ozone de surface et anomalie isotopique mesurée dans la phase aérosol ainsi que dans le manteau neigeux saisonnier avec la particularité de profiter des périodes contrastées de jour et nuit permanent. Elle se voulait aussi une étape préparatoire aux objectifs scientifiques du projet OASIS-IPY (Ocean-Atmosphere-Sea Ice-Snowpack Studies), planifiée pour l'Année Polaire Internationale.
- Etude d'un cycle saisonnier (2005-2006) de l'aérosol nitré prélevé à Alert, station d'observation du Global Atmospheric Watch dans le cadre d'une collaboration LGGE - Meteorological Service of Canada (J. Bottenheim)

Deux raisons motivaient ces campagnes. D'une part, certains points précis de la chimie liées à ces événements restent peu compris (explosion du brome, localisation du phénomène, impact) et donc toutes informations complémentaires sur la dynamique des ODE sont salutaire, d'autre part les fortes fluctuations des concentrations d'ozone sur des échelles de temps relativement longs (quelques jours) permettent de faire varier profondément la capacité

oxydante de l'atmosphère. Ce dernier point est fondamental dans l'établissement d'un lien

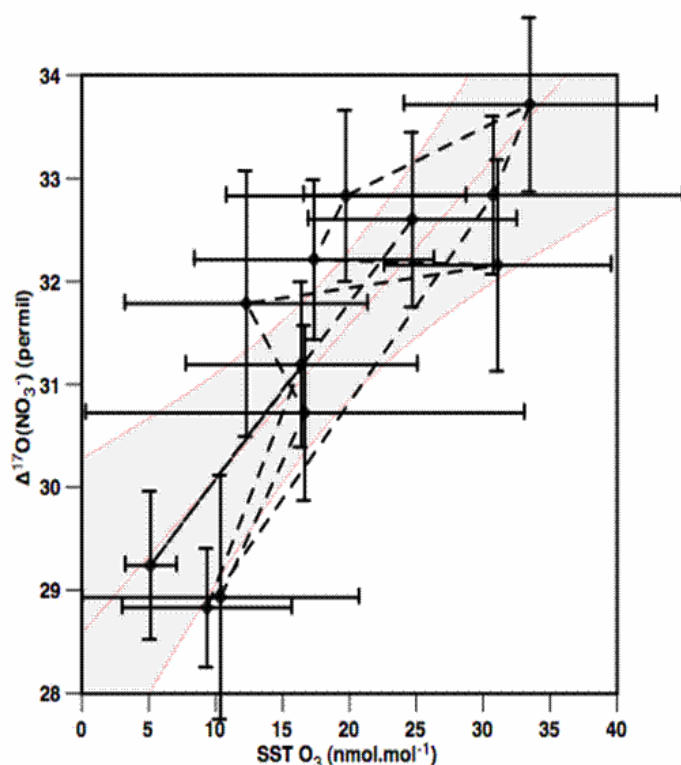


Figure C3 : Corrélation entre l'anomalie isotopique du nitrate et les concentrations d'ozone.

causale entre composition isotopique et caractéristique chimique du réacteur atmosphérique. Les premiers résultats de la campagne 2004 à Alert (Figure C3) ont montré une corrélation significative entre les concentrations d'ozone et l'anomalie isotopique du nitrate [A29]. L'existence d'une telle corrélation était encourageante. Elle était cohérente d'un point de vue mécanistique comme le montre l'équation d'équilibre photo-stationnaire (cf paramètre α). Elle semblait aussi établir un lien entre une espèce oxydante de première importance à courte durée de vie et non archivable et une espèce archivable, laissant entrevoir la mise en place d'un nouveau proxy. Ce travail nécessitait cependant d'être complété et confirmé par des études localisées dans d'autres secteurs du bassin Arctique.

Lors de la campagne OOTI

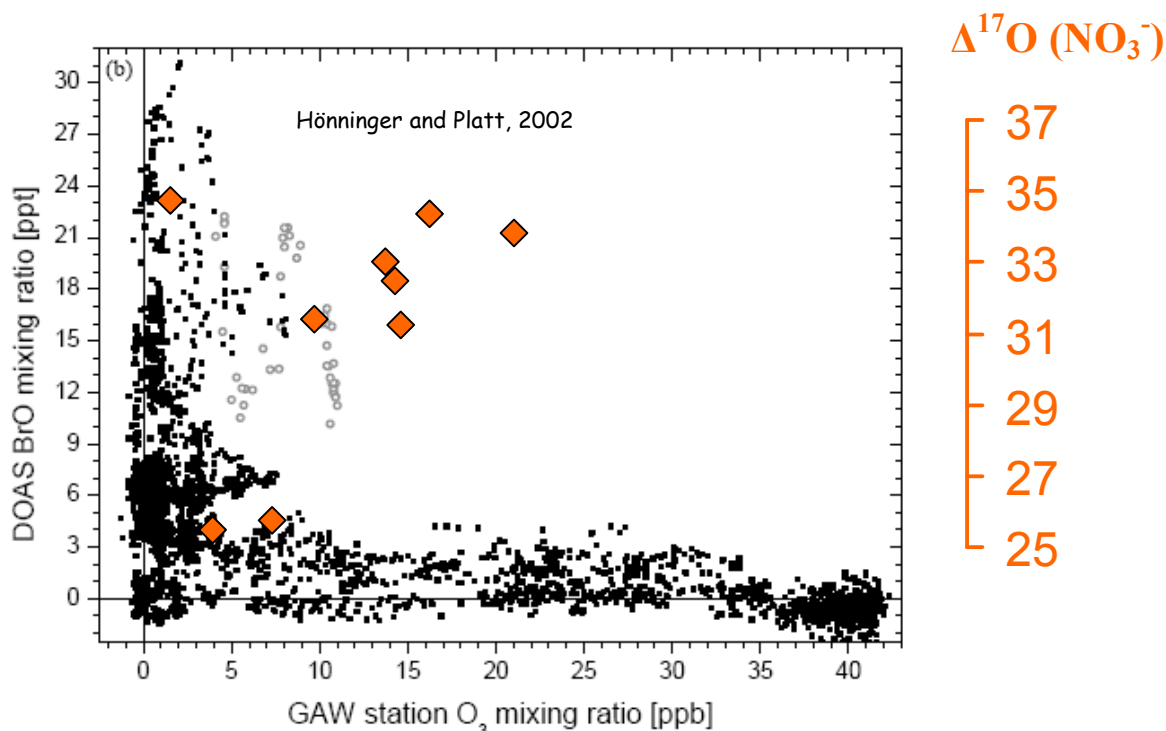


Figure C4 : Anomalies isotopiques du nitrate à Barrow en 2005 (orange) superposées au teneur de BrO et d'ozone. L'ozone et le BrO ne peuvent coexister à forte concentration. On observe que lors d'une très forte ODE, riche en BrO, l'anomalie du nitrate repart à la hausse.

(Barrow, Alaska), plusieurs événements de disparition de l'ozone de surface ont été enregistrés lors de notre collecte. L'analyse chromatographique de ces échantillons révélait un comportement très voisin aux analyses faites sur les échantillons d'Alert 2004, notamment concernant la teneur en bromure particulaire. En revanche, l'analyse isotopique du nitrate a mis en évidence des singularités. Alors qu'à Alert, la décroissance de l'anomalie du nitrate était monotone aux concentrations d'ozone, à Barrow lors d'un ODE extrême ($O_3 < 5$ ppb), l'anomalie de nitrate repartait subitement à la hausse dans un environnement faible en ozone mais fort en BrO (Figure C4 où les données isotopiques sont tracées sur la même abscisse que les données Hönninger de co-variation BrO/ O_3). L'idée simple d'une corrélation O_3 - $\Delta^{17}O$ était remise en cause. Une étude attentive des mécanismes d'oxydation au moyen d'un modèle de boîte photochimique CiTTyCat (Modèle du LATMOS, Slimane Bekki) a permis de mettre en exergue le rôle fondamental joué par le radical BrO dans la formation du nitrate et le transfert d'anomalie. En effet, nous nous sommes aperçus que la diminution du transfert d'anomalie isotopique consécutive à celle de l'ozone lors de la réaction $O_3 + NO$ était compensée par $BrO + NO$, cette dernière transmettant la même anomalie isotopique puisque de BrO est formé par $Br + O_3$, de sorte que $\Delta^{17}O (BrO)^* \approx \Delta^{17}O (O_3)^*$. En d'autres termes, bien que la composition isotopique du précurseur au nitrate, NO_2 n'était plus contrôlée par le couple O_3/RO_2 mais par BrO/RO_2 [A28], ce changement de la capacité oxydante de l'atmosphère n'influait qu'à la marge le transfert d'anomalie dû au cycle photochimique. Cette étude a conduit à introduire un terme d'apport isotopique supplémentaire à α , véhiculé par le radical BrO :

$$\alpha = \frac{k_{NO+O_3}[O_3] + k_{NO+BrO}[BrO]}{k_{NO+O_3}[O_3] + k_{NO+BrO}[BrO] + k_{NO+RO_2}[RO_2]}$$

de sorte à maintenir la valeur de α même en période d'ODE ; la cinétique BrO compensant la diminution de celle de O_3 . Une conclusion naturelle s'est imposée. La variabilité de $\Delta^{17}O$ du nitrate était la manifestation des parts relatives des réactions de terminaisons (Tableau 2), plus qu'un effet direct d'une variation de α . Il apparaîtra plus loin que les maxima d'anomalie sont le fruit de l'hydrolyse de $BrONO_2$ où l'ensemble des oxygènes a pour origine les atomes terminaux de l'ozone, maximisant le taux de transfert possible entre O_3 et le nitrate.

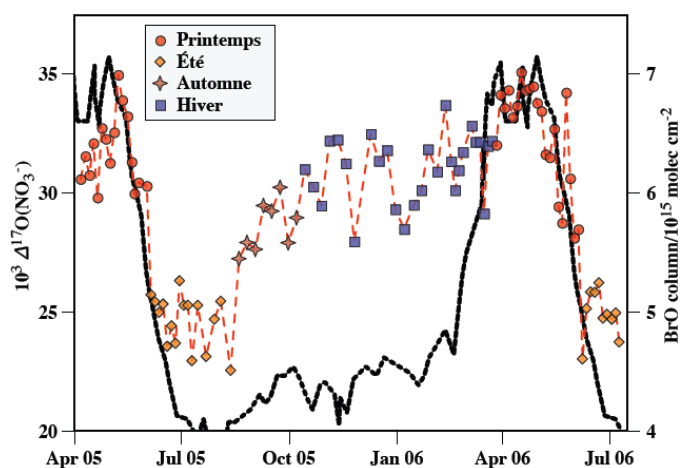


Figure C5 : Variations saisonnières de l'anomalie isotopique du nitrate atmosphérique collecté à Alert superposées à la colonne de BrO déduite de mesures satellitales.

Souhaitant confirmer ce résultat, une troisième campagne Arctique a été planifiée. Afin de mieux cerner les enjeux et les spécificités du suivi de l'anomalie isotopique de l'oxygène dans le nitrate, le programme IOANA se proposait de poursuivre l'étude de faisabilité réalisée dans le cadre du projet OOTI en 2005. Il visait à mieux comprendre les liens entre teneur en ozone de surface et anomalie isotopique mesurée dans la phase aérosol ainsi que dans le manteau neigeux saisonnier lors du printemps Arctique. Cette mission s'est déroulée à la station scientifique de Ny-Ålesund. Malheureusement, l'année 2006 a été l'une des plus chaudes jamais enregistrée à Ny

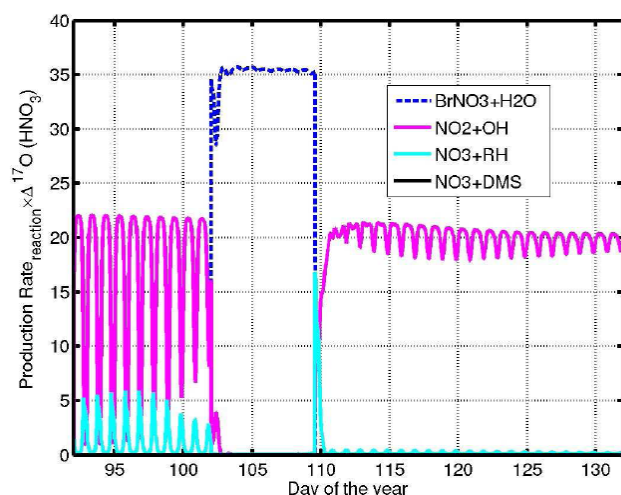


Figure C6 : Modélisation de l'anomalie isotopique du nitrate lors d'un ODE. Dès l'injection de Br réactif dans la boîte, la voie d'hydrolyse de BrONO_2 domine et pousse les anomalies à un maximum, conforme aux observations.

clairement se dessiner la perturbation induite par l'hydrolyse de BrONO_2 au printemps. Seule la prise en compte de cette voie de formation du nitrate dans le modèle de boîte CiTTyCat permet de reproduire les anomalies isotopiques élevées observées à cette période de l'année comme le démontre la Figure C6. Le restant de l'année, le modèle reproduit globalement les

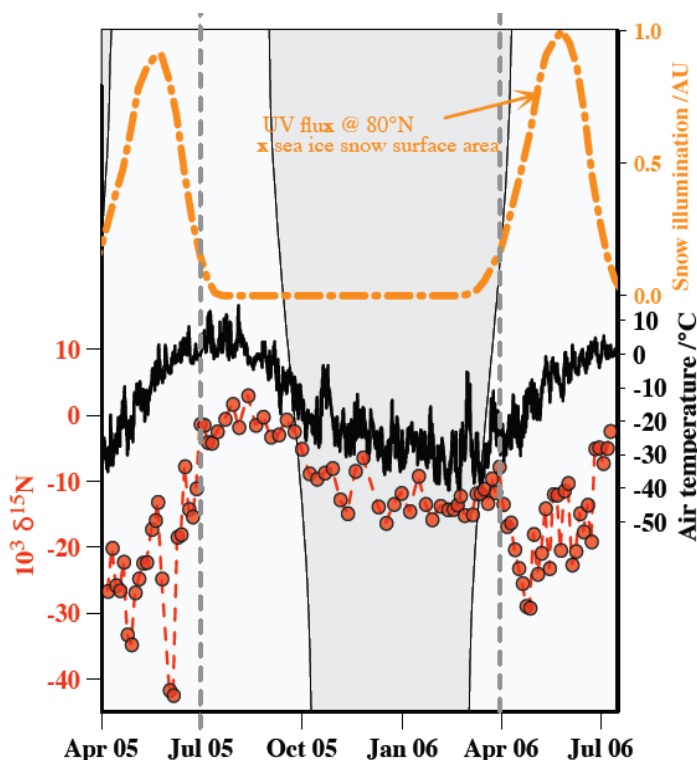


Figure C7 : Cycle saisonnier de $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate atmosphérique de Alert (Canada) comparé à un index d'illumination de la neige. On y perçoit clairement la phase entre le max d'illumination et les faibles valeurs de $\delta^{15}\text{N}$

Ålesund. La conséquence directe des ces températures élevées a été la quasi absence de glace de mer, une fonte et percolation de la neige de surface et l'absence totale d'ODE, rendant inexploitable ces mesures dans un contexte ODE. Ils seront cependant exploités dans le cadre d'un transect Sud-Nord [A36] (voir C.4.3.).

Enfin pour clore ce chapitre sur l'Arctique, un cycle saisonnier complet de l'aérosol à Alert a été analysé. Plusieurs résultats significatifs ont émergés de cette étude, publiés dans la revue *Science* [33]. La figure C5 montre le cycle saisonnier de l'anomalie isotopique superposé aux concentrations de BrO . On y voit anomalies isotopiques sur la seule base de la chimie traditionnelle des interactions $\text{HO}_x/\text{NO}_x/\text{O}_3$. Il restait cependant à déterminer l'origine de la source de NO_x . L'hydrolyse du nitrate de brome nécessitait une source de NO_x . Celle-ci se devait d'être locale car les oxydes d'azote ne peuvent être transportés sur de longues distances. L'Arctique n'était pourtant pas considéré comme une région du monde riche en émission primaire de NO_x . Cet apparent dilemme fût levé grâce à l'analyse des isotopes de l'azote du nitrate atmosphérique. La figure C7 montre un décrochage important du $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate printanier par rapport à la température, cette dernière semblant contrôler le rapport $\delta^{15}\text{N}$ le reste de l'année. Des études antérieures ayant démontré d'une part la possibilité d'émission de NO_x par un manteau neigeux soumis aux radiations solaires et d'autre part la composition isotopique pauvre en ^{15}N de ces mêmes NO_x , nous avons comparé notre signal azote avec un indice d'illumination de la neige (produit du

cycle solaire et de la surface enneigée de l'Arctique). Cette comparaison montre une excellente synchronisation entre l'indice d'illumination de la neige et le ^{15}N du nitrate, démontrant le caractère global de cette source d'émission jusqu'alors considérée comme locale. La conclusion forte de cette étude est que le manteau neigeux est une source importante de NO_x au printemps. Il y a donc lieu dorénavant de la prendre en compte dans les modèles globaux.

C.4.2. L'Antarctique

L'Antarctique est le continent où l'empreinte des activités humaines est la plus faible. Ce relatif isolement en fait un lieu propice à l'étude des cycles naturels. La France dispose d'une situation exceptionnelle sur ce continent avec la gestion de deux bases, l'une sur la côte, Dumont d'Urville (DDU) soumise aux influences océaniques et continentales et l'autre, Dôme C, située sur le plateau Est Antarctique, influencée par une chimie locale photo-active et le transport longue distance. Les études menées à Pôle Sud par nos collègues américains montraient que le manteau neigeux loin de constituer un médium passif constituait un véritable réacteur chimique, émetteur de composés réactifs (NO_x , HONO, HO_2NO_2 , etc), capable de modifier profondément le bilan de l'ozone au dessus du plateau Antarctique en période estivale. Tout comme l'Arctique que je viens de décrire, le processus à la base de cette chimie est la photolyse du nitrate du manteau neigeux, émetteur de quantités importantes d'oxydes d'azote dans une atmosphère très propre. La découverte de cette chimie réactive au dessus des sites des grands forages glaciologiques (EPICA, Vostok, EDML) bouleverse l'approche géochimique des signaux chimiques enregistrés dans la glace. L'interprétation de ces signaux, encore plus aujourd'hui qu'hier, nécessite de comprendre l'évolution de la couche limite Antarctique et de l'interface air-neige. C'est dans ce contexte scientifique qu'a germé l'idée de développer plusieurs programmes scientifiques en Antarctique utilisant l'outil isotopique comme une nouvelle méthode d'approche des mécanismes en jeu.

a) Pôle Sud

C'est lors de ma résidence aux EU que j'ai initié les premières études en Antarctique. Dans le cadre d'un projet sous financement NSF [P7], j'ai conduit la campagne SPANIA sur le site de Pôle Sud où a été réalisé le premier puits consacré à l'analyse isotopique du nitrate [A27]. L'analyse du nitrate a montré une bonne conservation du signal atmosphérique de l'anomalie isotopique malgré les pertes de nitrate observées dans le manteau neigeux. En effet, les processus post dépôts étant des processus dépendants de la masse des isotopes (diffusion, condensation, photolyse), ils n'influencent que de manière marginale l'anomalie acquise dans l'atmosphère. Ce résultat suggérerait la possibilité d'utiliser cette anomalie pour reconstruire l'activité de l'ozone de l'atmosphère passée. Cette conclusion sera confirmée lors des études au site du Dôme C. De plus, nous avons pu mettre en évidence une cyclicité identique et significative entre la météorologie de la couche d'ozone stratosphérique et l'anomalie isotopique de l'oxygène du nitrate, laissant suggérer une connexion entre ces deux signaux. Nous soupçonnions à l'époque une modulation du signal nitrate induite par une modulation du rayonnement UV reçue au sol, elle-même contrôlée par l'épaisseur de la couche d'ozone stratosphérique. Le puits DC confirmera cette hypothèse.

b) Dumont d'Urville

En collaboration avec l'observatoire CESOA de Michel Legrand qui étudie le cycle du soufre à DDU et son éventuel rétroaction sur le climat, des aérosols sont prélevés depuis 6 ans à l'aide d'un collecteur haut volume. L'analyse d'une année complète de la signature

isotopique du nitrate sur ce site a été effectuée [A30] dans le cadre d'une collaboration LGGE/Princeton permettant de valider la méthode bactérienne d'analyse (voir paragraphe C.3.). Les principaux résultats qui ressortent de cette étude sont que le nitrate mesuré à DDU en été résulte en partie du transport depuis le centre du continent des oxydes d'azote produit lors de la photolyse du nitrate du manteau neigeux. Ce résultat démontrait pour la première fois l'influence des émissions continentales sur la chimie atmosphérique côtière. Les signatures du ^{15}N et du couple ^{17}O , ^{18}O suggèrent fortement la présence de nitrate d'origine stratosphérique au printemps au niveau du sol, nitrate résultant très probablement de la dénitrification de la stratosphère durant la nuit polaire. Enfin, les compositions isotopiques durant les périodes de transition s'accordent avec la chimie nocturne et diurne des oxydes d'azote, dominée par la formation de nitrate via N_2O_5 et OH respectivement.

c) Dôme C

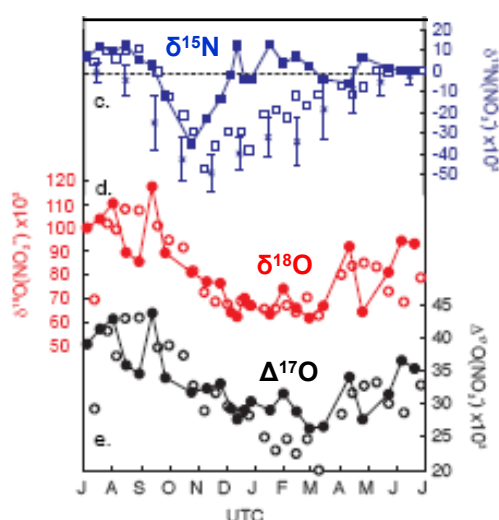


Figure C8 : Profiles saisonniers des compositions isotopiques du nitrate atmosphériques à DDU et DC.

Sur le site de Dôme C, j'ai mis en place un programme de recherche pluri annuel NITEDC [P13] avec le support financier et logistique de l'IPEV regroupant les compétences de plusieurs équipes (BAS pour la mesure des NO_x , U. Londres pour la mesure des propriétés radiatives du manteau neigeux, LATMOS pour la modélisation). Ce programme se propose d'étudier la fonction de transfert air-neige du signal isotopique du nitrate. Il est maintenant bien établi qu'une partie du nitrate de la neige est perdue sous la forme d'une réémission directe de HNO_3 et de NO , ce dernier étant produit par la photolyse du nitrate du manteau neigeux. Les études menées à Pôle Sud ont montré que les émissions de NO perturbaient significativement la capacité oxydante de

l'atmosphère, au point d'atteindre des concentrations de OH équivalentes à celles enregistrées sous les tropiques. Il est très probable que sur le site de Dôme C, cette perturbation soit encore plus importante du fait de la plus grande stabilité de l'atmosphère sur ce site. Les objectifs de ce programme toujours en cours sont de déterminer les parts relatives des deux processus de perte du nitrate, de quantifier les cinétiques d'échanges des oxydes d'azote entre la neige et l'atmosphère en utilisant les marquages isotopiques et de fixer les paramètres influant la conservation des signatures isotopiques du nitrate dans le manteau neigeux. Un suivi de l'aérosol s'effectue tout au long de l'année. A ce titre, la comparaison DDU-DC du cycle saisonnier de l'aérosol est très instructive. La figure C8 présente les données isotopiques. On voit que l'anomalie isotopique du nitrate sur ces deux sites est identique, avec la présence d'un pic d'anomalie à cheval entre l'hiver et le printemps atteignant des valeurs extrêmes (> 40 ‰) alors que les isotopes de l'azote sur les deux sites atteignent des valeurs couramment mesurées dans d'autres régions du globe. Cette similitude de comportement écarte l'action possible de BrO comme nous l'avons observée en Arctique car d'une part les valeurs de ^{15}N n'incitent pas à pointer le manteau neigeux comme source possible de NO_x (on est encore sous forte influence nocturne à DC) et la chimie du brome est inconcevable à DC. Les très fortes anomalies de DC ne sont donc pas dues au brome comme en Arctique. Ces

observations sont en revanche compatibles avec une origine stratosphérique de ce nitrate car en phase avec les concentrations de tritium (traceur des échanges stratosphère troposphère) et de surcroît compatible avec les signatures isotopiques de l'ozone stratosphérique (pour l'oxygène) et de N₂O (pour le ¹⁵N), ce dernier étant la source de l'azote du nitrate stratosphérique. L'analyse du cycle saisonnier complet de ¹⁵N conforte cette proposition tout en révélant les mécanismes post dépôts du nitrate de la neige. La forte chute du ¹⁵N en phase sur les deux sites mais aux temps caractéristiques de recouvrement différents sont cohérents avec un scénario d'émission de NO_x par la neige, suivi d'une oxydation locale de ces NO_x en nitrate plus tard dans la saison. Ce scénario est basé sur des distillations de Rayleigh pour lesquelles le réservoir neige de DC s'épuise à la différence des régions autour de DDU, faisant remonter le δ¹⁵N plus rapidement à DC. Les études sur les puits de neige quant à elles viennent en appui de ce scénario (Figure C9). Ils montrent que les fractionnements isotopiques observés sur δ¹⁵N dans des puits de DC sont en accord avec le seul mécanisme de photolyse (Tableau 3) tout en ayant peu d'influence sur Δ¹⁷O (Figure C9) comme nous l'avions déjà suggéré au Pôle Sud [A38]. Le modèle isotopique tient compte du décalage vers le bleu du spectre d'absorption de ¹⁵NO₃⁻ par rapport à ¹⁴NO₃⁻ (conséquence de l'abaissement du point zéro d'énergie) et du rayonnement solaire local. Le rôle relatif entre évaporation et photolyse est âprement débattu dans la littérature (Blunier et al., 2005; Wolff et al., 2002) sans

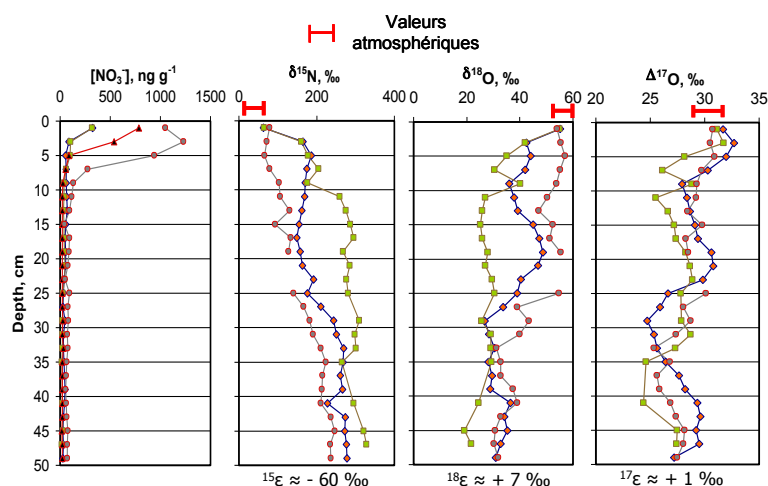


Figure C9 : Profils de concentration, δ¹⁵N, δ¹⁸O et Δ¹⁷O observés sur trois mini puits de neige à Dôme C associés aux gammes annuelles atmosphériques pour ces mêmes paramètres.

qu'une réponse définitive émerge. Le point intrigant de nos données est l'anti-corrélation entre δ¹⁵N et δ¹⁸O (Figure C9). Ce comportement est surprenant car généralement un processus produit des fractionnements isotopiques dans la même direction pour les différents éléments d'une même molécule. Ce qui n'est pas le cas ici. Ce point constitue une contrainte très forte. Nous espérons que des expériences de laboratoire couplées à des observations plus approfondies de terrain permettront de confirmer ou

infirmer l'évaporation comme moteur associé à la perte de nitrate de la neige.

Enfin l'analyse d'un puits de 6 m à DC montre une remarquable corrélation entre les doses UV reçues au sol (modulées par la colonne d'ozone stratosphérique) et l'azote ¹⁵N sur les 40 dernières années une fois passée la zone de transition photo-active (~1m) (Figure C10). Ces résultats préliminaires demandent à être confirmés et croisés avec d'autres mesures (flux de NO_x, capacité oxydante, étude des précurseurs, etc), mais là aussi laissent supposer un rôle majeur de la photolyse. La poursuite du programme NITEDC et la mise en place d'une étude intensive de la capacité oxydante de l'atmosphère de DC dans le cadre de l'ANR OPALE permettront de lever, je l'espère, les dernières incertitudes.

$\epsilon, \delta^{15}\text{N} (\text{NO}_3^-), \text{‰}$	Dome C	Lab Exp.
Nos observations	-49.8	-
Blunier et al. (2005)	-53.9 ± 9.7	-11.4
Modèle isotopique	-47.6	-8.1

Tableau 3 : Comparaison des constantes de fractionnement isotopique entre observation, étude de laboratoire et modèle isotopique basée sur le décalage vers le bleu du spectre d'absorption. L'incapacité de l'étude expérimentale de (Blunier et al., 2005) à reproduire les observations vient du choix erroné du spectre de la lampe à reproduire le spectre solaire.

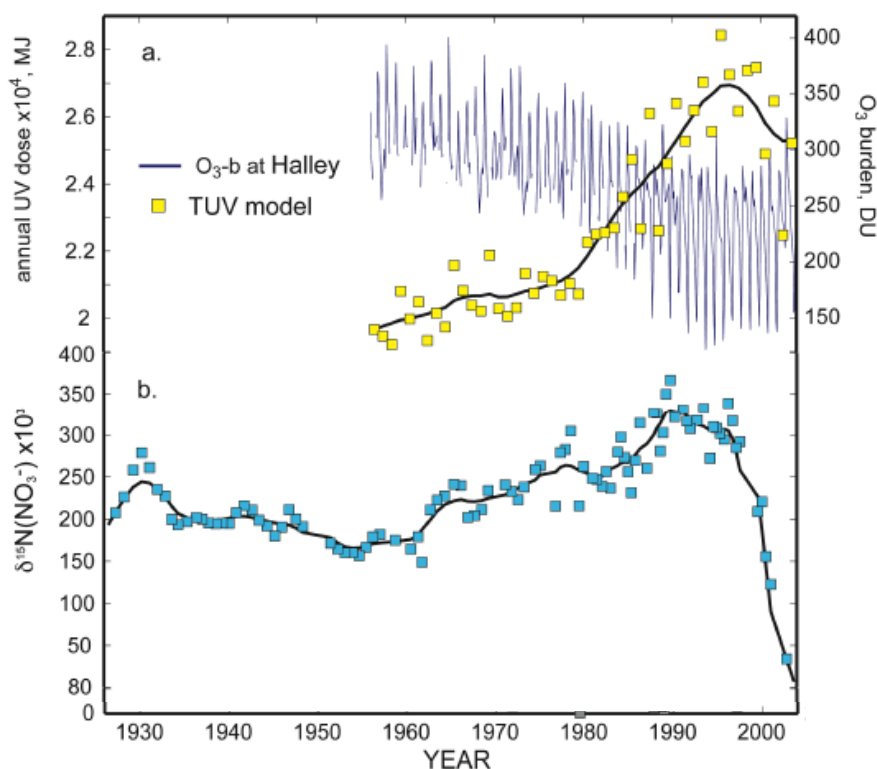


Figure C10 : Comparaison entre l'enregistrement en ^{15}N du nitrate issu d'un puits de 6m à Dôme C et la dose d'UV reçue au sol calculée à partir de la colonne d'ozone mesurée depuis 1957 à Halley Bay.

C.4.3. Autres latitudes

Une bonne compréhension des isotopologues du nitrate ne peut se limiter à l'analyse unique des régions polaires. La courte durée de vie du nitrate atmosphérique oblige à varier les contextes géographiques d'étude. Des échantillons ont été prélevés durant deux campagnes océanographiques du *Polarstern*, en mer de Weddell (campagne ANT XXIII/4 du 5

septembre au 28 Octobre 2006) et entre Cape Town (Afrique du Sud) et Bremerhaven (Allemagne) (campagne ANT XXIII/10 du 13 Avril au 3 Mai 2007). Associé à nos analyses à Ny Ålesund (Spitzberg), nous disposons d'un jeu de données couvrant les latitudes 70° S à 80° N, homogène à la saison du printemps. Cet exercice [A36] a mis en exergue la particularité des zones polaires où l'influence des zones enneigées sur la composition isotopique du ^{15}N du nitrate est particulièrement flagrante avec des valeurs significativement plus basses. L'influence de la pollution européenne est de même visible sur le ^{15}N à l'approche des côtes européennes où les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ sont nettement plus positives que le reste du profil latitudinal (Figure C11). L'anomalie isotopique du nitrate, quant à elle, confirme la prédominance d'un transfert d'anomalies via BrONO_2 dans les zones polaires au printemps, conclusions identiques aux données de Alert (Figure C12). A plus basse latitude Sud et Nord une tendance semble se dégager avec en moyenne des anomalies isotopiques plus basses dans l'hémisphère Sud et plus élevées au passage de l'ITCZ vers l'équateur. Au premier ordre il semblerait tentant de lier cette augmentation aux concentrations d'ozone plus élevées de l'hémisphère Nord (20 ppb vs 50 ppb) mais les modélisations effectuées par le LATMOS indiquent que ce paramètre influence peu l'anomalie du nitrate dans cette gamme

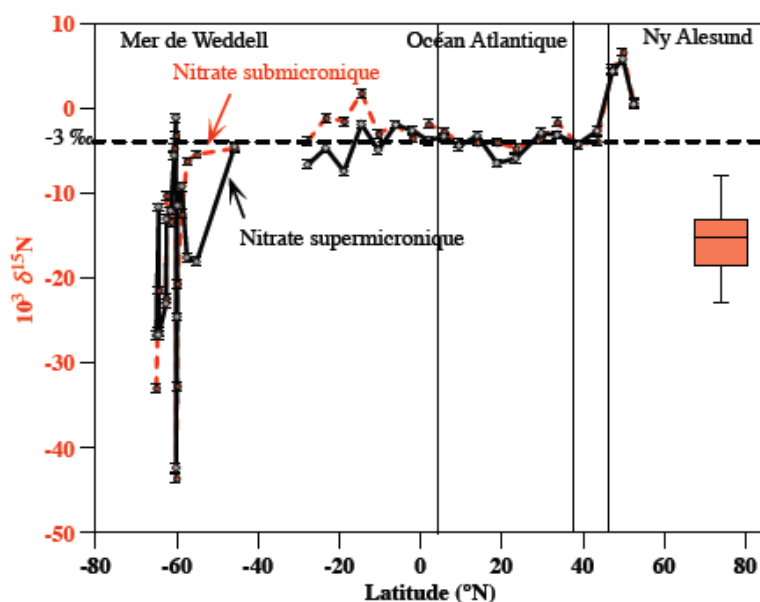


Figure C11 : Profil latitudinal du $\delta^{15}\text{N}$ du nitrate atmosphérique durant un transect Cape Town-Bremerhaven à bord du Polarstern. On voit clairement se dégager les particularités des zones polaires à relier avec les émissions de NO_x des zones enneigées et l'entrée dans la Manche où les valeurs sont positives.

de variation des concentrations d'ozone. Nous en avons conclu que les réactions de terminaison devaient être à l'origine de ce gradient avec une part plus importante des processus d'oxydation hétérogène des oxydes d'azote (conduisant à un meilleur transfert de l'anomalie de l'ozone au nitrate, voir Tableau 2) dans l'hémisphère Nord. Au premier abord, la suggestion d'une meilleure hydrolyse de N_2O_5 semble pertinente compte tenu de la charge plus importante en aérosol de l'hémisphère Nord. Cependant, les récentes modélisations et études de laboratoire sur la capacité de N_2O_5 à servir de puits de NO_x semblent remettre en cause l'importance de cette voie de conversion $\text{NO}_x \rightarrow \text{HNO}_3$ (Davis et al., 2008; Cosman et al., 2008; Evans and Jacob, 2005). En revanche, des nouvelles mesures de BrO dans la couche limite marine subtropicale au Cap Vert montrent des concentrations significatives (1-2 ppt),

suffisantes pour que BrONO_2 devienne une voie importante de formation de HNO_3 (Read et al., 2008). Ce travail se poursuit actuellement avec l'obtention de jeux de données issus d'un nouveau transect *Puntas Arenas* (Chili) - *Bremerhaven* (Allemagne) et d'une collecte saisonnière complète au Cap Vert en collaboration avec le groupe de Lucy Carpenter (University of York). Précisons qu'il n'existe à ce jour qu'une seule série de données sur les anomalies isotopiques du nitrate aux basses latitudes (Michalski et al., 2003), ce qui est trop peu pour un exercice de comparaison modèle 3D chimie-transport/observations (Alexander et al., 2009).

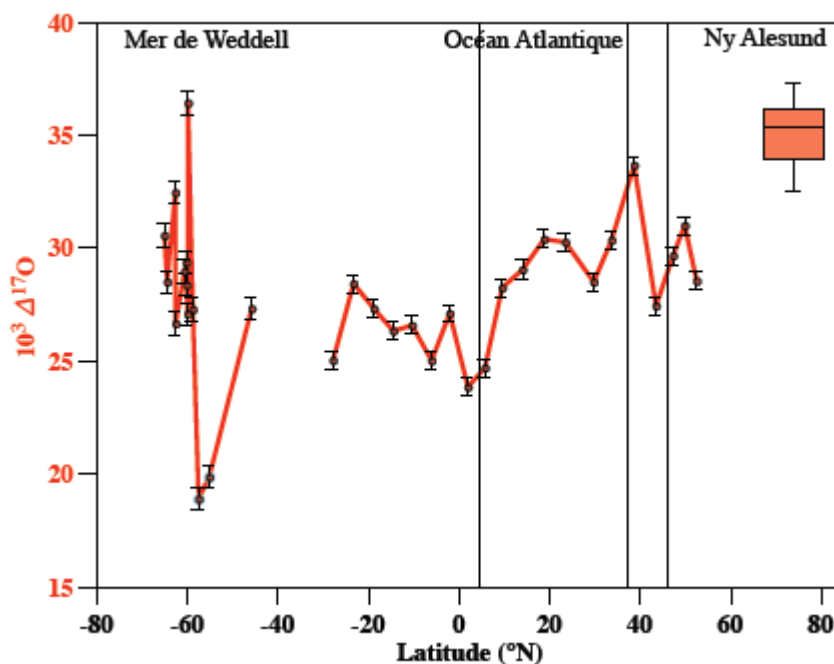


Figure C12 : Profil latitudinal du $\Delta^{17}\text{O}$ du nitrate atmosphérique durant un transect Cape Town-Bremerhaven à bord du Polarstern. A l'exception des zones polaires, on voit clairement se dessiner une augmentation de l'anomalie au passage de l'ICTZ, possiblement due à l'hydrolyse de BrONO_2 .

D - Paléo-études

Cette partie traite de mes travaux touchant aux études du passé. Elle recouvre à la fois mes travaux aux Etats-Unis et ceux issus du thème 3 : Paléo-climat et paléo-environnement, archives glaciaires du LGGE. Les thèmes sont variés couvrant des études sur l'environnement pré cambrien, les roches martiennes, le lac sous glacière de Vostok, les cycles glaciaires/interglaciaires, la période pré industrielle ou le forçage climatique volcanique. Le fil conducteur pourra apparaître décousu tant les sujets abordés et les problématiques sont différents mais la philosophie qui a soutenu cette approche était celle de l'opportunisme. La découverte des FIM a conduit à une explosion d'études dans tous les domaines des géosciences dont l'objectif de départ était de délimiter les espaces où les FIM pouvaient apporter une plus value [A12]. De ce bouillonnement originel, des voies et des directions de recherche ont émergé poussant les différents premiers acteurs de ce domaine scientifique à se spécialiser. En ce qui me concerne, mon expérience sur les carottes de glace issue de mes travaux de doctorat m'a naturellement conduit à explorer plus en profondeur les possibilités offertes par les anomalies isotopiques pour l'étude des glaces anciennes.

D.1. Roches Martiennes

Il peut paraître surprenant de faire référence dans ce document à la planète Mars mais cela montre bien l'état d'esprit qui régnait au laboratoire de Mark Thiemens. Tout était sujet à de nouvelles directions de recherche car les domaines de la cosmochimie, de la géochimie ou de la chimie atmosphérique se côtoyaient au quotidien dans des échanges permanents entre les doctorants, post doctorants et chercheurs confirmés invités. Peu de temps avant notre étude sur Mars, en 1996 la NASA venait d'affirmer avec forte couverture médiatique l'existence probable d'une vie sur Mars manifestée par la présence d'une concrétion similaire à la forme d'une bactérie observée par microscopie électronique à balayage sur la météorite Allan Hills 84001 (ALH 84001), présumée provenir de Mars. Si vie il y a eu sur Mars, alors le soufre était un des éléments à considérer. Le soufre est un élément abondant à la surface de Mars pourtant son origine et son évolution au cours du temps restent peu contraints. L'analyse que nous avons menée sur les météorites SNC (Shergoty-Nakhla-Chassigny) considérées comme d'origine martienne, a montré des anomalies isotopiques en soufre significativement différentes de zéro [7]. Nous en avons conclu que le cycle du soufre sur Mars impliquait un cycle global incluant l'atmosphère dont la photochimie de $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ était à l'origine de l'anomalie isotopique du soufre, seule apte à générer ce type de signature isotopique. Pris comme analogue à la Terre, cette signature impliquait un cycle du soufre dominé principalement par des processus abiotiques. Sans exclure la possibilité d'une vie martienne, nos conclusions écartaient la présence d'une vie étendue sur Mars, sous entendu dans les limites des hypothèses (origine martienne des météorites, datation, etc).

Avec le professeur Bhattacharya nous avons conduit une étude sur la photolyse de CO_2 , principal gaz de l'atmosphère martienne [A6]. Pour une longueur d'onde de dissociation centrée sur 185 nm, nous avons observé un enrichissement sur les produits CO et O_2 limité exclusivement à ^{17}O alors qu'à des longueurs d'onde plus courtes (160 et 120 nm), l'enrichissement/appauvrissement respectait la loi de masse. Une étude détaillée des surfaces potentielles énergétiques (PES) montre qu'il existe des états pré dissociatifs aux énergies proches de 185 nm mais que le transfert vers un PES dissociatif est interdit par les règles de conservation du spin électronique. Nous avons proposé qu'une fuite vers la dissociation était amplifiée pour les isotopologues ^{17}O grâce au couplage spin-moment magnétique nucléaire, ^{17}O étant le seul nucléide à posséder un moment magnétique nucléaire non nul.

D.2. Anomalies du soufre précambrien

La découverte des anomalies isotopiques du soufre sur des roches et sédiments pré cambriens s'est produite durant mon séjour au l'UCSD (Farquhar et al., 2000). James Farquhar, géochimiste post doctorant au laboratoire de Mark Thiemens, recherchait un marquage isotopique d'une vie pré cambrienne à l'aide des isotopes du soufre, en continuité des travaux entrepris sur les météorites martiennes. L'analyse minutieuse des roches montra alors un tout autre paysage que celui escompté. Il découvrit qu'une anomalie isotopique importante en soufre comprise entre $-2 < \Delta^{33}\text{S} < 10 \text{ ‰}$ était présente uniquement sur les roches d'âge antérieur à 2.3 milliards d'années puis disparaissait précisément là où était située la grande crise de l'oxygénation de l'atmosphère (Figure D1, J. Farquhar communication personnelle), déduite indirectement d'autres traceurs géochimiques. Ce synchronisme ne pouvait être fortuit notamment parce que les seules anomalies répertoriées à ce jour provenaient toutes de réactions en phase gaz et abiotiques. Dans son fameux papier de *Science*, il avançait l'idée d'une photolyse de SO_2 dans une atmosphère anoxique, transparente aux UVs en l'absence de toute couche d'ozone et donc d'oxygène. Nous avons alors entrepris de tester cette hypothèse en soumettant du SO_2 à différents rayonnements ultraviolets et en mesurant les compositions isotopiques [A9]. Les résultats obtenus ont effectivement montré des accords avec les observations démontrant le caractère anoxique de l'atmosphère pré cambrienne et son oxygénation tardive. J'ai à cet égard effectué une partie des expériences de laboratoire et apporté une première quantification des limites de rapport de mélange de certains gaz imposés par la transparence de l'atmosphère aux UVs. La découverte de James est aujourd'hui considérée comme le meilleur argument d'une oxygénation tardive de l'atmosphère et constitue l'une des plus grandes découvertes en géochimie. Aussi bien la documentation des anomalies en soufre des roches pré cambriennes que la photolyse de SO_2 constituent aujourd'hui un nouveau centre d'intérêt fort en géochimie. En collaboration avec des collègues Danois et Grenoblois, nous avons proposé d'utiliser le nouveau synchrotron SOLEIL pour mesurer les sections efficaces d'absorption des différents isotopologues de SO_2 mais cette proposition n'a jamais pu aboutir. Nos collègues Danois viennent récemment de publier ces sections efficaces sur un spectre continu 190-330 nm et accréditent la thèse de la photolyse (Danielache et al., 2008).

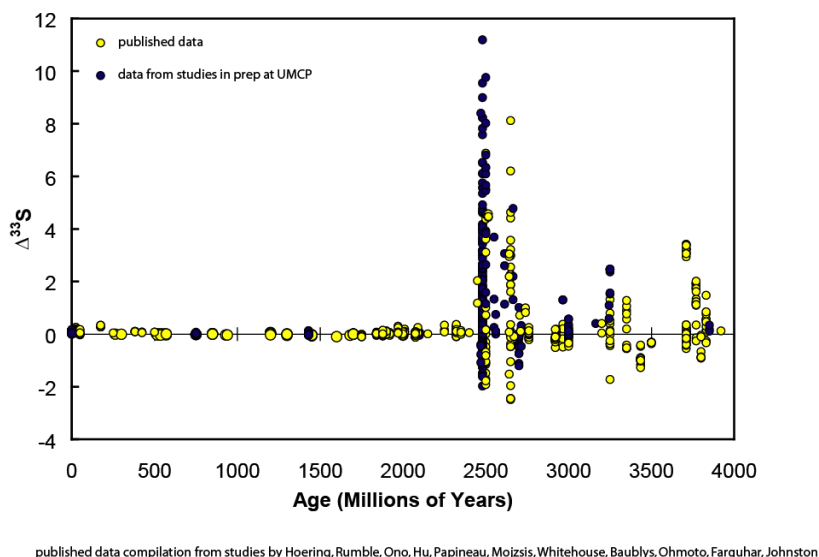


Figure D1 : Anomalie isotopique en $\Delta^{33}\text{S}$ du soufre extrait de roches et sédiments couvrant l'âge de la Terre. On voit nettement apparaître une anomalie pour des âges antérieurs à 2.3 milliards d'années (Farquhar, communication personnelle).

la couche d'ozone, là où règne le rayonnement UV ? Si le rayonnement UV était la cause des anomalies en soufre des roches pré cambriennes, alors ne devrait on pas observer à l'identique ce type d'anomalie sur le sulfate produit dans la stratosphère ? Depuis les travaux de Hammer (1977), nous savons que l'histoire du volcanisme de la période quaternaire est très bien enregistrée par les calottes polaires, se manifestant par des couches de glace riches en acide sulfurique d'origine volcanique. Dans ces archives glaciologiques se trouvent emmagasinée

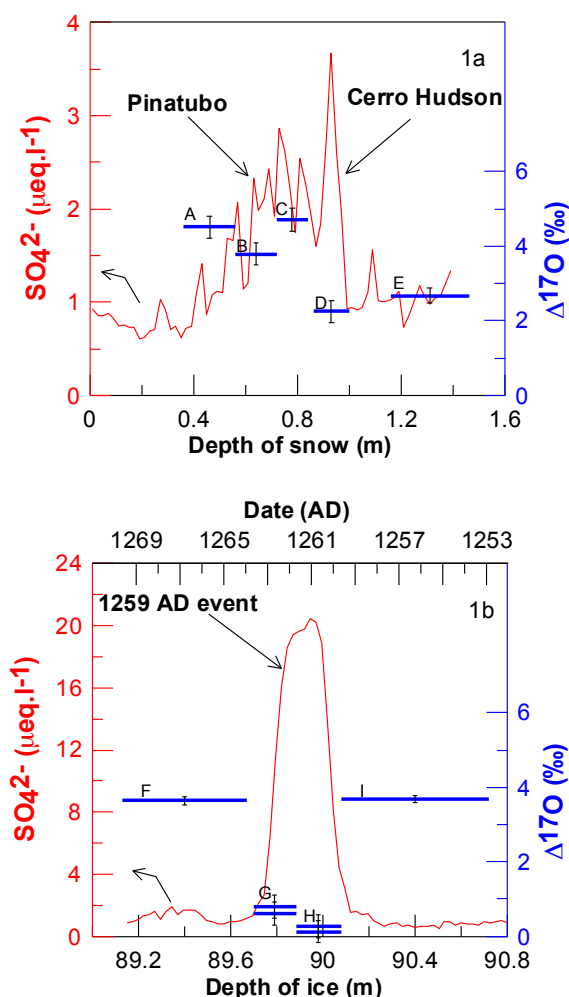


Figure D2 : Anomalies isotopiques de l'oxygène du sulfate (traits horizontaux) mesurées sur des horizons volcaniques.

D.3. Le sulfate volcanique

Dès connus les résultats sur les roches pré cambriennes, j'ai cherché à éprouver cette théorie. Mon expérience issue de mon doctorat m'a naturellement orienté vers les éruptions volcaniques. N'avait-on pas ici une sorte d'analogie avec le cas des super éruptions, celles capables d'injecter du SO_2 directement dans la stratosphère, au dessus de

une quantité conséquente de sulfate d'origine volcanique dont une partie a été produite dans la stratosphère par des stratovolcans. Si l'idée était attractive, la réalité était plus épineuse. La faible quantité d'échantillon de glace disponible, additionnée aux concentrations en trace rendait l'analyse inaccessible avec les moyens de l'époque. Une première étape passait par l'amélioration des techniques d'analyse, ce que je fis [A11]. Cette nouvelle méthode avait le triple avantage de :

- se passer de la précipitation du sulfate en BaSO_4 , impossible à faire et à manipuler le précipité en dessous de $10 \mu\text{mol}$,
- d'éviter l'étape la fluoration de CO_2 produit par la combustion de $\text{C} + \text{BaSO}_4$, difficile et problématique à mettre en œuvre,
- et permettait l'analyse conjointe des isotopes de S et O sur le même échantillon.

L'une des clefs a été d'introduire la chromatographie ionique non comme méthode d'analyse mais comme méthode de séparation, purification et concentration. Le

sulfate ainsi isolé était converti en sulfate d'argent puis pyrolysé sous atmosphère neutre, les produits O_2 et SO_2 servant à l'analyse isotopique de l'oxygène et du soufre, respectivement.

Les premières analyses ont été effectuées sur les événements du Pinatubo (Indonésie)/Cerro Hudson (Chili) et inconnu de 1259 AD [A20]. Ce choix était dicté par la quantité de matière nécessaire à l'analyse. Le Pinatubo/Cero Hudson offrait la possibilité d'étudier une éruption stratosphérique et troposphérique sur des couches de neige récentes dont la quantité et l'accessibilité étaient quasi illimitées. L'éruption inconnue de 1259 est quant à elle la plus importante du dernier millénaire. La figure D2 représente les anomalies isotopiques de l'oxygène du sulfate mesurées sur ces horizons volcaniques collectées à Pôle Sud. Sans entrer dans une description détaillée des résultats, on remarquera que l'éruption stratosphérique du Pinatubo possède une anomalie ($\sim 5\text{‰}$) alors qu'elle est quasi inexistante pour la plus grande éruption stratosphérique du dernier millénaire, l'événement inconnu de 1259 AD ($\sim 0.7\text{‰}$). Cette différence pose un problème de fond car si l'on reste dans le cadre classique des théories d'oxydation de SO_2 ce résultat n'a pas d'explication, tous les modèles s'accordant à dire que seule l'oxydation de SO_2 par OH domine dans la stratosphère, même après une injection massique de soufre. Comment alors expliquer cette différence d'anomalie isotopique ? Les quantités de soufre injectées par ces deux éruptions diffèrent d'un facteur ~ 20 . Nous avons donc émis l'hypothèse que la quantité de soufre injectée par l'éruption de 1259 était telle que l'oxydation de SO_2 s'en trouvait complètement modifiée par titration complète des OH. Ces éruptions ont été simulées dans un modèle 2D de chimie/transport en

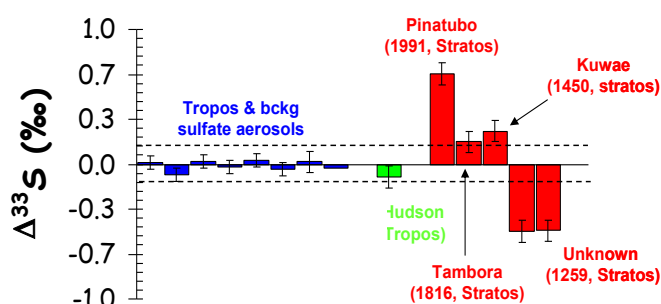


Figure D3 : Anomalie en ^{33}S de diverses sources de sulfate

injectant 15 et 320 MT de SO_2 dans la stratosphère. Une autre voie d'oxydation SO_2+O a été incluse dans le modèle. Cette réaction est généralement négligée car elle est insignifiante en atmosphère de bruit de fond mais présente l'avantage de ne pas produire d'anomalie isotopique en oxygène. Les simulations du modèle montrent que suite aux interactions entre la chimie du

soufre, de l'ozone et de OH, cette réaction domine l'oxydation de SO_2 durant les 6 premiers mois dans le cas de l'éruption de 1259 AD alors qu'elle est négligeable dans le cas de l'éruption du Pinatubo. Cette modification des voies d'oxydation s'accompagne d'un fort accroissement de la durée de vie chimique de SO_2 dans le cas de l'éruption de 1259 AD. Un corollaire à cette étude a été de démontrer le caractère anormal des radicaux OH de la stratosphère contrairement à ceux de la troposphère, conséquence de l'extrême pauvreté en vapeur d'eau de cette région de l'atmosphère. Une étude sur la modélisation des isotopes de la vapeur d'eau dans la stratosphère confirmera la possibilité de présence d'une anomalie isotopique sur les radicaux OH stratosphériques (Zahn et al., 2006).

Les résultats obtenus sur les isotopes du soufre sont tout autant prometteurs que ceux obtenus sur l'oxygène [A19]. Ne disposant pas encore de ligne d'analyse des isotopes du soufre, l'analyse de ces événements s'est faite en collaboration avec Jihong Cole-Dai (South Dakota University), Silmane Bekki (LATMOS) et Mark Thiemens (UCSD) à laquelle a été additionnée d'autres événements. Les résultats sont présentés figure D3. Ici, en ordonnée est reportée l'anomalie en soufre-33 ($\Delta^{33}S$) pour différents types d'échantillons de sulfate. On

s'aperçoit immédiatement que seule le sulfate produit dans la stratosphère présente une anomalie en soufre 33 mais parfois avec des signes opposés. Une analyse plus poussée conduite avec une étudiante en thèse, Mélanie Baroni, démontrera qu'il existe une inversion de signe de l'anomalie pour un événement donné, imposée par l'équilibre des bilans de masse. Le début du pic de sulfate est caractérisé par une anomalie positive alors qu'à la fin du pic, elle est négative [A25] (Figure D4). L'événement de 1259 n'ayant pas été échantillonné dans sa globalité, l'observation de Mélanie donnait une justification à l'opposition de signe. L'étude détaillée de Mélanie, additionnée de 12 éruptions des mille dernières [A31] années, montre que seule une analyse résolue en temps donne la vraie nature d'une éruption, l'échantillonnage en « bulk » pouvant même aboutir à une valeur nulle pour des éruptions clairement identifiées comme stratosphérique [A31]. En d'autres termes, la présence d'une anomalie sur une mesure « bulk » marque une éruption stratosphérique en revanche, l'absence d'anomalie ne donne pas la certitude d'être en présence d'une éruption troposphérique. Toutefois, deux conclusions peuvent être tirées d'ores et déjà de ces mesures. La première est

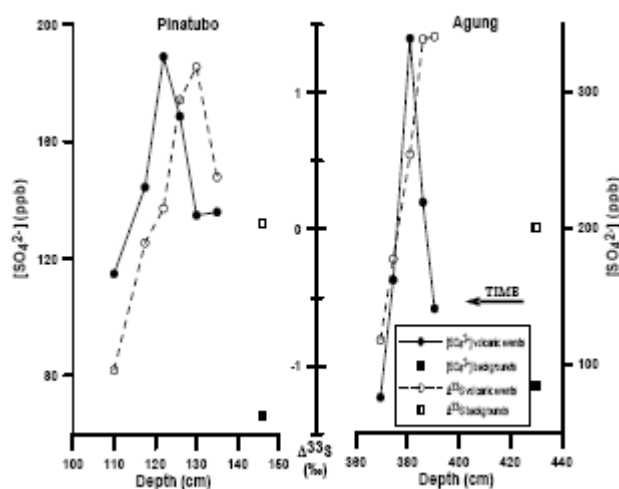


Figure D4 : Etude temporelle d'évolution de $\Delta^{33}\text{S}$ pour l'éruption de l'Agung et du Pinatubo. On aperçoit sur ces deux événements le changement de signe de l'anomalie en fonction de la profondeur de neige (cad du temps).

troposphérique n'a de conséquences qu'à l'échelle régionale. Une de mes ambitions est de fournir aux rédacteurs du rapport du GIEC une courbe de forçage radiatif volcanique sur la base des isotopes et non des concentrations sujettes à des erreurs d'interprétation plus importantes. Pour ce faire, je travaille actuellement en collaboration sur un programme NSF [P26] pour documenter les éruptions enregistrées cette fois au Groenland et je viens d'obtenir un financement ANR [P24] pour conduire une étude détaillée en Antarctique sur le forçage radiatif volcanique.

D.4. Le sulfate du lac Vostok

Ces mêmes techniques ont été employées sur le sulfate du lac Vostok. Ce lac, probablement isolé de l'atmosphère depuis plusieurs millions d'années, présente un intérêt grandissant pour la recherche de vie en conditions extrêmes, et probablement pour la vie extraterrestre en fournissant, semble-t-il, un analogue au satellite de Jupiter, Europa. Une des premières priorités est donc de déterminer l'origine des impuretés de la glace de regel du lac Vostok. Cette détermination permettrait de mieux saisir la formation, l'alimentation en oligoéléments et la dynamique de ce lac si particulier. La composition isotopique du sulfate contenu dans la glace de regel et sa comparaison avec la glace de glacier se trouvant au dessus nous a permis

une confirmation de la théorie proposée par Farquhar, c'est-à-dire que l'anomalie en soufre est un traceur du rayonnement UV, bien que les mécanismes de formation du sulfate actuel et pré cambrien restent très différents. La deuxième est que nous disposons d'un traceur absolu du caractère explosif des paléo éruptions, en d'autres termes nous pouvons affirmer si une éruption inconnue a atteint ou non la stratosphère. Cette connaissance est essentielle dans l'évaluation de l'impact climatique des éruptions. Une éruption stratosphérique a un impact climatique global, pouvant faire chuter la température globale au sol de plusieurs degrés sur quelques années alors qu'une éruption

d'écarter cette dernière comme source possible du sulfate du lac Vostok. En effet, la glace de regel ne contient pas d'anomalie isotopique en oxygène alors que la glace de glacier en possède une significative. Sur la base des mesures isotopiques et d'autres paramètres chimiques, une origine de sels d'évaporite est proposée pour le sulfate de l'eau du lac Vostok. Ces évaporites se seraient formées dans une dépression par évaporation d'eau de mer avant que le continent ne soit recouvert d'une calotte polaire de plusieurs kilomètres. Ces travaux ont été publiés à EPSL [A22]. Ce travail doit se poursuivre dans le cadre de l'ANR Vostok [P20].

D.5. Etudes sur les carottes de glace

Une partie significative de mon temps aux Etats-Unis était consacrée à l'encadrement d'étudiants américains dont j'avais la charge. En collaboration avec Becky Alexander (aujourd'hui Professeur assistante à l'Université de Washington), j'ai initié l'étude de la composition isotopique du sulfate piégé dans la glace de Vostok. La figure D5 reproduit les principaux résultats issus de la publication [A13]. On peut noter que l'anomalie isotopique en oxygène du sulfate, représentée par la quantité $\Delta^{17}\text{O}$ (les points sur la figure D5) suit les grandes fluctuations climatiques. Or la valeur de cette quantité dépend des proportions relatives du soufre ayant été oxydé par les radicaux OH, H_2O_2 ou par l'ozone (voir B2). L'interprétation quantitative reste cependant difficile car si l'oxydation par OH semble être plus importante en périodes glaciaires, elle peut être due tout aussi bien à une augmentation du rapport des concentrations OH/ O_3 qu'à une diminution du contenu en eau liquide de l'atmosphère, diminuant de fait les voies d'oxydation en phase aqueuse de H_2O_2 et O_3 , sources de l'anomalie isotopique. Quoi qu'il en soit, des études plus poussées mériteraient d'être conduites car nous disposons là d'un point de contrainte original sur les radicaux OH et donc sur le puits principal atmosphérique du méthane, important gaz à effet de serre dont les fluctuations historiques restent toujours inexplicées depuis leur découverte à la fin des années 80 (Raynaud et al., 1988 ; Chappellaz et al., 1990). On voit donc que les voies

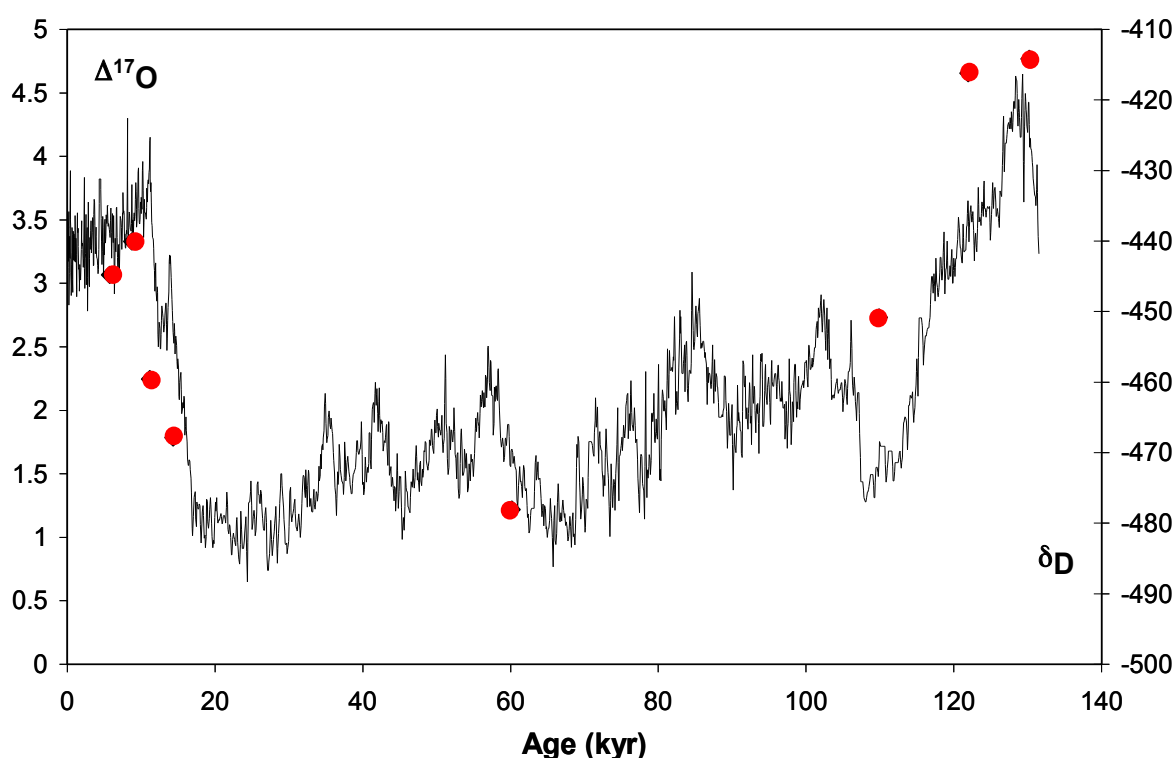


Figure D5 : Evolution de l'anomalie isotopique de l'oxygène du sulfate issu de la carotte Vostok au cours du dernier cycle glaciaire/interglaciaire. La plus faible anomalie $\Delta^{17}\text{O}$ en période glaciaire démontre un changement des modes de formation du sulfate, peut être lié à

d'oxydation du soufre dans l'atmosphère peuvent être suivies sur d'importantes échelles de temps et qu'elles semblent dépendre des variations du climat. L'isotopie complète de l'oxygène, incluant la mesure de ^{17}O , apporte des informations précieuses sur la relation chimie-climat, relation qui n'était accessible auparavant que par un travail de modélisation. Pour la première fois, nous disposons de contraintes observationnelles pour estimer ce couplage. Il faudra cependant garder en mémoire que le puits de méthane et l'oxydation de SO_2 par OH ne se déroulent pas dans les mêmes zones géographiques (respectivement tropiques et hautes latitudes).

Toujours avec Becky Alexander, nous avons profité d'une annonce du National Ice Core Laboratory de Denver mentionnant sa volonté de se décharger de l'archivage de plusieurs anciennes carottes pour récupérer la glace de forage du Site A au Groenland. La possession de carottes pleines et entières ouvrait la possibilité de conduire à notre guise les analyses isotopiques. Cette carotte couvrait la période 1700-2000, propice à l'étude d'impact de la

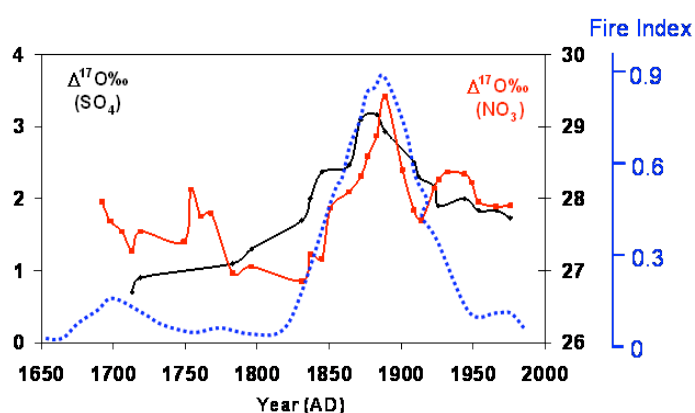


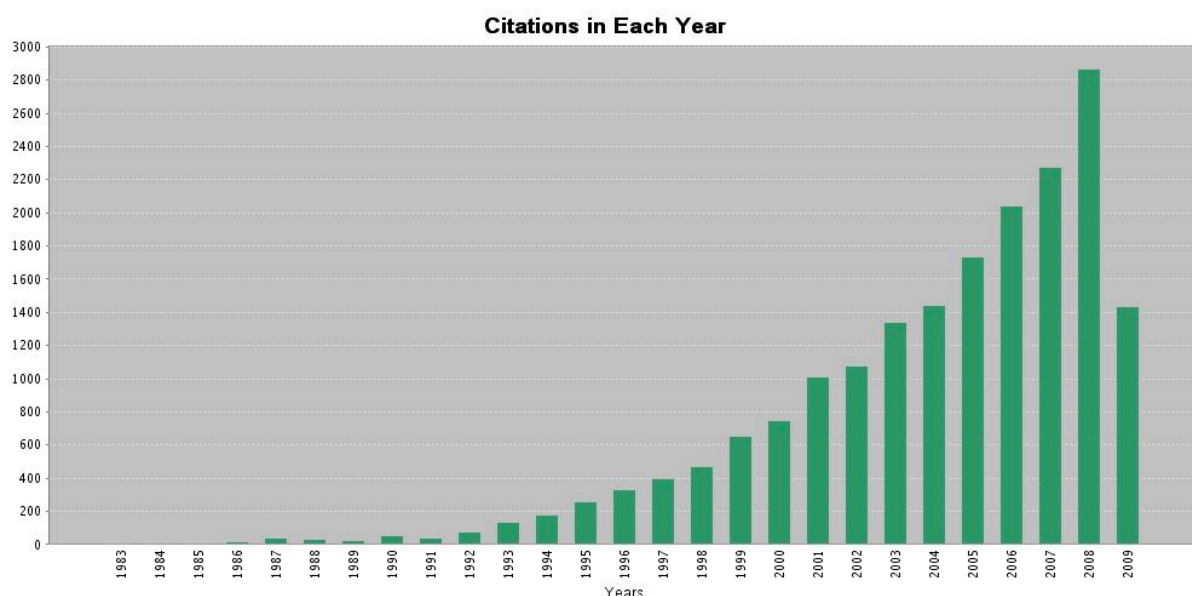
Figure D6 : Co variation du $\Delta^{17}\text{O}$ du nitrate (rouge) et sulfate (noir) extraits de la carotte Groenlandaise de Site A, comparés à un indice de feu de biomasse (bleu) déduit des impuretés chimiques de la glace de Summit, Groenland.

révolution industrielle sur la capacité oxydante de l'atmosphère (CAO). La figure D6 représente l'évolution des anomalies isotopiques en oxygène des nitrates et sulfates du Groenland central entre 1650 et 2000 AD [A21]. On remarque que les deux profils affichent un maximum en phase, centré sur les années 1880. Cette augmentation de l'anomalie, à la fois sur le sulfate et le nitrate, milite fortement pour un changement du mode oxydation de l'azote et du soufre entre 1850 et 1900. Ce résultat, qui au premier abord semble surprenant tant on s'attendait à une modification de la capacité oxydante de l'atmosphère à partir de 1930, en phase avec l'accélération des émissions industrielles, retranscrit en fait une modification de l'activité chimique de l'atmosphère induite par les immenses feux de biomasse de la forêt boréale de la fin du 19ème siècle, et qui sont par ailleurs bien enregistrés dans les glaces du Groenland par des traceurs de combustion que j'avais reconstruit durant mes travaux en thèse [A3]. Cette étude [A21], bien que difficilement quantifiable en terme de changement de la CAO, illustre l'apport de nos approches par l'analyse des anomalies isotopiques. A ce jour aucun indicateur ne permet de produire ce type d'information, même qualitativement. L'espoir perdure néanmoins dans la capacité des isotopes de l'oxygène à retranscrire l'état chimique du réservoir atmosphérique, d'ailleurs comment pourrait-il en être autrement lorsque l'on réalise que finalement le bilan des réactions d'oxydation de l'atmosphère terrestre se résume à des transferts d'atomes d'oxygène ! Reste que le passage au quantitatif nécessitera l'apport de la modélisation et une meilleure connaissance des processus à la base du transfert d'anomalie de l'ozone vers les produits de fin de chaîne de réaction d'oxydation.

E - Conclusion

Quel bilan dresser au terme de ces quelques treize années de recherche dans le milieu des fractionnements isotopiques indépendants de la masse ?

Dans l'univers des initiés, ces années ont vu exploser ce domaine de recherche. Cantonné à l'analyse de matériaux extraterrestres à ses balbutiements, aujourd'hui les FIM ont pénétré les vastes domaines de la géochimie, de la physico-chimie théorique et expérimentale, de la chimie atmosphérique et du climat. Une rapide recherche dans les bases de données bibliographiques de ISI Thomson sur les 20 dernières années (Figure ci-dessous) répertorie le nombre de citations annuelles des termes génériques « mass-independent isotope » et ses variantes. On y décèle clairement la « jeunesse » du thème et l'augmentation des publications.



Je pense avoir pris pleinement ma place dans ce paysage en apportant ma modeste contribution. J'ai ouvert, je crois, plusieurs directions de recherches originales et innovantes en associant notamment les problématiques du climat et de la chimie atmosphérique aux outils FIM, bien qu'au final, il revient aux membres du jury et aux pairs de juger de la qualité de mes travaux. Je dispose d'un laboratoire reconnu à l'international avec des conditions financières et matériel acceptables, même si on souhaiterait toujours plus et plus vite.

Cette introspection me fait prendre conscience que mon travail s'est cantonné pour l'essentiel à de la recherche exploratoire. Au début centré sur la mise en évidence de mécanismes primaires de fractionnement isotopique indépendant de la masse, j'ai glissé petit à petit vers une compréhension des mécanismes de transfert et de propagation, plus en phase avec les problématiques environnementales. Ce cheminement résulte à la fois de la jeunesse du domaine et de ma jeunesse dans ce domaine à mes débuts. Je reste pourtant persuadé que les FIM et l'isotopie en général prendront de plus en plus d'importance dans de nombreux domaines (par ex. contrôle d'authenticité, traçabilité, origine, contrefaçon, fraude des aliments, médicaments etc., police scientifique, médecine médico-légale pour ne citer que les plus exotiques), car ils sont naturellement inscrits dans une démarche historique des sciences, celle de la descente d'échelle. Après l'ère des mesures de concentration adviendra celle de l'isotopie, soutenue par les développements analytiques futurs. Nos besoins de connaissances sans cesse plus précis et pertinents appellent naturellement à la mesure des isotopes stables. Il y a à peine 20 ans de cela, nul n'aurait imaginé pouvoir mesurer tous les isotopologues du nitrate sur seulement quelques dizaines de nanomole ! La science des anomalies isotopiques

de masse n'a pas encore atteint, loin de là, toutes ses capacités d'analyse et de déchiffrement. Encore beaucoup de surprises nous attendent en chemin. Ceci dit, je suis convaincu d'être arrivé à un carrefour, à la croisée des chemins entre le choix d'approfondir les connaissances acquises ou de me tourner vers le chemin de l'exploration. Peut-être est ce le poids de l'âge mais je pense que pour élever le niveau d'analyse dont sont porteurs les FIM, passer du qualitatif au quantitatif, il est temps d'approfondir les chemins que j'ai pu tracer plutôt que de poursuivre l'exploration, même si celle-ci restera un élément de motivation, parfois stimulé par du simple opportunisme.

F - Prospective

En ces temps de chamboulement du paysage de la recherche scientifique française et de la nouvelle donne engendrée par la création de l'Agence Nationale de la Recherche, l'exercice de prospective devient tributaire des modes de financement à court terme. Ce contexte complexe de réorganisation des Universités et du CNRS n'est pas propice à une planification et une vision à long terme des recherches fondamentales sur l'environnement. La montée des préoccupations sociétales et politiques autour des problématiques environnementales aura aussi une influence non négligeable sur les choix stratégiques de la politique scientifique de la France. Enfin, l'urgence énergétique, climatique et écologique imposera probablement son tempo et motivera les choix prioritaires. Malgré cette relative incertitude, soyons certains que les régions froides et polaires resteront au cœur des préoccupations sur le climat et sur l'avenir de notre planète.

Pôle froid de la machine thermodynamique terrestre, les hautes latitudes et altitudes sont primordiales à la régulation du climat que ce soit à l'échelle locale (ressource en eau, biodiversité) ou globale (régulateur thermique, albédo, niveau des océans, circulation atmosphérique et profonde marine, cycle du carbone). La compréhension de la machine climatique passe nécessairement par une étude des phénomènes et mécanismes fondamentaux régissant leur fonctionnement. Il est devenu une évidence aujourd'hui que ces régions sont les plus sensibles au changement climatique : l'Arctique nous le rappelle sans cesse. Le passage de vastes zones à température moyenne négative à positive aura un profond impact sur la machine climatique, déclenchant des possibles rétroactions positives dont nul ne connaît où se situera les prochains états d'équilibre climatiques. La fonte de la banquise ou la libération de quantités « astronomiques » de méthane et de CO₂ actuellement stockées dans les pergélisols pourrait avoir de graves conséquences. Les régions polaires resteront mes zones d'études prioritaires.

Comme je l'ai esquissé en conclusion, je souhaite à court terme approfondir les connaissances sur des thématiques que j'ai initiés. Cet approfondissement peut se décliner en plusieurs grilles de lecture suivant :

- les espèces chimiques considérée
- les problématiques scientifiques étudiées
- les sites géographiques
- ou le mode d'approche expérimentale

Les isotopes N, O, S du nitrate et du sulfate resteront le cœur de mes études dont l'objectif sera de résoudre exhaustivement ces systèmes pour répondre à des questions scientifiques touchant au climat et/ou à la chimie atmosphérique.

F.1. Le Nitrate

Sur le nitrate la priorité sera donnée au transfert d'anomalie. Aujourd'hui, seule la réaction $O_3 + NO$ a été quantifiée, tout le reste de la chaîne oxydante des NO_x au nitrate est basé sur des hypothèses de transfert. L'étude du transfert d'anomalie se fera aussi en laboratoire où les conditions physico-chimiques sont bien mieux contrôlées qu'en milieu naturel. Ces études profiteront du réseau Marie Curie INTRAMIF [P22] que la commission européenne vient de soutenir financièrement. Ce réseau incluant 8 laboratoires européens et 8 partenaires non académiques est focalisé sur l'étude et l'application des FIM. Un des projets retenus est l'étude

des couplages isotopiques entre les familles $O_x/HO_x/NO_y$. Ce projet se fera en collaboration avec Matt Johnson de l'Université de Copenhague qui dispose de plusieurs chambres expérimentales de simulation atmosphérique équipées d'analyseurs (FTIR, absorption UV) et destinées à l'étude de la chimie isotopique. Plusieurs systèmes de transfert seront étudiés, je peux citer par exemple $Br + O_3$, le cycle complet de Leighton, $NO_2 + O_3$, $NO_2 + OH$, photolyse et évaporation du nitrate de la neige ou $N_2O_5 + H_2O$. Les possibilités offertes par la nouvelle chambre de simulation CESAM du LISA seront aussi étudiées en collaboration avec J. Doussin.

Le projet ANR OPALE [P25] viendra en support du laboratoire en proposant des mesures de terrain. L'objectif de ce programme est la fermeture chimique du bilan des oxydants au Dôme C et à DDU. L'analyse isotopique du nitrate mais aussi pour la première fois des précurseurs O_3 et NO_2 complèteront avantageusement l'étude des transferts. La comparaison des approches expérimentales de terrain et de laboratoire permettra d'infirmer ou de confirmer les schémas réactionnels actuellement utilisés dans les modèles de chimie atmosphérique. Il découle de cette approche qu'une comparaison avec la modélisation sera conduite en partenariat avec des équipes modélisatrices aussi bien en interne pour le manteau neigeux (Hans-Werner Jacobi, LGGE) qu'en externe pour la partie basse atmosphère (LATMOS, S. Bekki). Ceci est d'ores et déjà planifié dans les livraisons de OPALE. Quant à l'archivage de l'aérosol sur le long terme à DDU, en relation avec l'observatoire en environnement CESOA, il sera maintenu. L'analyse isotopique de ces filtres pourra faire l'objet d'une thèse (6 ans d'archive à ce jour).

J'espère à court terme répondre à l'actualité scientifique du moment concernant les NO_y . En effet, il apparaît de plus en plus évident que l'hydrolyse de N_2O_5 , puits nocturne de NO_x , est surestimée (Brown et al., 2006; Evans and Jacob, 2005), alors que l'hydrolyse de $BrONO_2$ semble jouer un rôle plus actif et ce même dans la couche limite marine de l'océan tropicale (Read et al., 2008). Des mesures récentes de réactivité de N_2O_5 sur l'aérosol (Folkers et al., 2003 ; Badger et al., 2006) montrent des cinétiques un à deux ordres de grandeurs inférieures aux premières modélisations (Dentener and Crutzen, 1993). La différence de transfert d'anomalie isotopique soupçonnée entre la voie N_2O_5 et $BrONO_2$ pourrait alors bien servir de contrainte objective.

L'ANR OPALE mais aussi une collaboration BAS-LGGE permettront aussi de finaliser nos travaux sur le devenir du nitrate de la neige et de répondre à la difficile question de savoir qui des phénomènes post dépôts physique ou photochimique contrôlent les concentrations de nitrate dans la neige ? Ce point résolu ouvrira alors peut-être une interprétation nouvelle des signaux nitrate des carottes de glace, avec l'établissement d'un traceur du rayonnement ultraviolet si mes intuitions se confirment. C'est dans ce but que vient de démarrer une thèse que j'encadre (Joseph Erbland) sur les compositions isotopiques de N et O du nitrate de la glace de Vostok sur les cycles glaciaire/Interglaciaires. L'interprétation des profils de nitrate bénéficiera bien sûr des travaux entrepris en parallèle sur le sulfate, voire avec d'autres espèces traceurs.

On voit ici, sur le nitrate, se dessiner un continuum entre les mécanismes déduits du laboratoire, appliqués au terrain, confrontés à la modélisation atmosphérique pour tenter de lever certaines incertitudes pesant actuellement sur les branchements réactionnels des oxydes d'azote en vu d'étendre ces connaissances au passé. Des protocoles expérimentaux et développements analytiques seront à considérer tout au long de ce cheminement. C'est cette ligne directrice qui je compte suivre dans les années à venir.

F.2. Le sulfate

Comme évoqué au paragraphe D.5., l'association des anomalies du sulfate et du nitrate sur les mêmes échantillons de glace est très prometteuse (voir figure D6). Dans la mesure du possible, à toute analyse du nitrate, je tâcherais d'associer celle du sulfate. Cependant, ce point est fortement dépendant de développements analytiques. La méthode actuelle d'analyse des anomalies des isotopes d'oxygène du sulfate par Ag_2SO_4 n'est pas compatible avec celle du nitrate, tant du point de vue de la manipulation de l'échantillon que de la sensibilité des méthodes. Un effort important sur le développement analytique du sulfate est cependant planifié sur les trois prochaines années. Ce développement cadre avec l'ANR VOLSOL [P22]. Le point focal du sulfate restera pourtant la mesure de l'anomalie du soufre du sulfate pour l'étude du paléo volcanisme. La question fait toujours débat quant à savoir si les fluctuations climatiques des derniers millénaires sont dues à des boucles de rétroaction (par ex. circulation océaniques) ou aux forçages climatiques externes solaire et volcanique. Je produirai au cours des 4 années à venir une courbe de référence du forçage radiatif volcanique couvrant les derniers 2000 ans grâce aux anomalies isotopiques du soufre, mesurées sur le sulfate de la glace de Dôme C. Ce thème bénéficiera de collaborations internationales à travers le réseau INTRAMIF mais aussi à partir de collaborations bi latérales France-Etats-Unis que je tente de mettre en place (collaborations CNRS-NSF).

F.3. Observatoire Arctique

Les campagnes Arctiques ont permis de mettre en perspective l'apport des isotopes stables à la compréhension des mécanismes d'oxydation ayant lieu dans la couche limite atmosphérique. Ce travail se poursuivra mais dans un cadre plus général de mise en place d'un observatoire européen de l'Arctique souhaité à la fois par l'Europe (FP7 INFRA-2010-1.1.5: Research Infrastructures for Polar research) et au niveau national. Les contours d'un tel observatoire restent encore assez flous. Il paraît toutefois au vu des appels d'offre que cet observatoire aura pour fonction d'intégrer les principales composantes du système Arctique, incluant l'écologie continentale et marine, l'océanographie, la glaciologie, l'atmosphère, le climat, les dimensions culturelle et sociétale des populations autochtones. Une proposition possible ici serait de mettre en place sur des sites Arctique un suivi des cycles biogéochimiques de l'azote et du soufre, deux éléments essentiels au fonctionnement des écosystèmes. Alors que l'Arctique se réchauffe bien plus vite que tout ce qui avait pu être prédit par les modèles climatiques, on peut légitimement se poser la question des effets de ce réchauffement sur les sources d'émission de composés soufrés par la biosphère marines. Or, l'Arctique est un environnement plus difficile à appréhender en termes d'importance des sources d'émission de soufre que l'Antarctique. S'y côtoient les sources industrielles, volcaniques, biogéniques. La chimie des isotopes stables a certainement une carte à jouer dans la déconvolution des signaux. De même, l'azote sous la forme ammonium ou nitrate joue un rôle fondamental par la stimulation qu'il exerce sur les écosystèmes. L'observation d'une tendance à la décroissance des concentrations atmosphériques du sulfate accompagnées d'une augmentation du nitrate indique un changement important des conditions environnementales de l'Arctique qu'il serait sain de suivre sur le long terme, tant d'un point de vue climatique lié aux propriétés optiques de l'aérosol que du point de vue des cycles biogéochimiques. Une réflexion est actuellement conduite au LGGE sur ces thématiques. Je propose en collaboration avec Jean Sciare du LSCE et en coordination avec Hans-Werner Jacobi mandaté par le LGGE pour coordonner les actions Arctique du LGGE d'établir un tel observatoire atmosphérique. La composition chimique, les concentrations d'espèces puits et précurseurs ainsi que les compositions isotopiques seront suivies.

F.4. Les études sur les carottes de glace

La prise en compte de l'état chimique de l'atmosphère pour la compréhension des cycles glaciaires-interglaciaires, du carbone et de la relation chimie-climat en générale (variabilité entre interglaciaires, changements climatiques rapides, déphasage des signaux, influence de la capacité oxydante) reste un problème ardu, non résolu et limite fortement l'interprétation des variabilités d'un gaz comme le méthane. L'approche isotopique au travers des 3 isotopes stables de l'oxygène (^{16}O , ^{17}O , et ^{18}O) des sulfates et nitrates peut alors se révéler pertinente. En effet, la mesure des trois isotopes de l'oxygène est un moyen d'accéder à la quantification des parts relatives des voies d'oxydation faisant intervenir les radicaux OH, puits principal de méthane dans l'atmosphère. Mes travaux avec Becky Alexander sur la carotte de Vostok ont démontré l'applicabilité d'une telle approche porteuse d'informations climatiques à plusieurs titres. La rétroaction des aérosols sur le bilan radiatif de la Terre dépend fortement de la taille des aérosols, elle-même dépendante du mode de formation. La possibilité d'accéder par analyse isotopique aux principaux modes de formation des aérosols sulfatés et nitrés et de pouvoir de fait les comparer aux fluctuations climatiques ouvre donc de nouvelles perspectives d'investigation du couplage chimie/climat, justifiées par le fait qu'un des modes d'oxydation du dioxyde de soufre et des NO_x de l'atmosphère est le radical OH, même si on ne parle pas des mêmes OH du puits de méthane. Cette thématique vient d'être lancée avec la thèse de Joseph Erbland. Une collaboration avec l'équipe de Becky Alexander se met d'ores et déjà en place avec au menu l'échange d'étudiants, des savoir-faire, des échantillons de glace du Groenland et d'Antarctique (Vostok, GISP2, WAIS Divide Core, GRIP, EPICA). Je poursuivrai ce travail d'investigation en étoffant l'analyse du premier cycle climatique et en y incluant la différence inter hémisphérique et les cycles au delà de l'Eémien.

F.5. Etudes exploratoires

Du fait de sa « jeunesse », il existe encore beaucoup d'espaces encore non explorés disponibles à l'investigation des FIM. Je ne souhaite pas ici développer en détail mes réflexions car la maturation est encore loin d'être achevées et mes priorités sont exposées précédemment. Je préfère donner les quelques pistes sous la forme d'une liste du plus envisageable au plus fou qui ont traversé mon esprit durant mes pérégrinations dans le monde des FIM.

- Traceur des apports atmosphériques – Le nitrate a un rôle ambivalent sur la biosphère et les écosystèmes. L'azote est un élément limitant au développement de la faune et de la flore, son absence conduit à des milieux pauvres en biomasse végétale. A forte dose, le nitrate est un polluant bien connu conduisant à l'eutrophisation des écosystèmes, conséquence de la prolifération de micro algues ou au remplacement d'espèces endogènes. Le ^{17}O du nitrate constitue un traceur unique des apports atmosphériques de nitrate aux écosystèmes, surtout ceux limités en apport azoté. Je tente via des collaborations de faire pénétrer ce traceur dans le domaine de l'écologie.
- La mesure de ^{17}O sur la matière organique – Exercice difficile sur le plan de l'analyse, cette mesure pourrait bien fournir un indicateur du vieillissement de l'aérosol organique. La dégradation constante des chaînes carbonées par ozonolyse notamment, doit conduire à une augmentation progressive de l'anomalie en ^{17}O en fonction de l'âge de l'aérosol carboné.
- Marqueur de OH – CO possède une anomalie isotopique en ^{17}O issue de son oxydation par OH (Huff and Thiemens, 1998; Röckmann et al., 1998). C'est à ma connaissance le seul indicateur direct des OH archivés dans la glace, qui plus est, compatible avec les OH puits du méthane mais les difficultés analytiques sont immenses. L'affichage d'un recrutement prioritaire de chercheur dans le prochain quadriennal du LGGE sur une thématique pourrait lancer cet axe de recherche.

- Exposition aux polluants urbains – Une idée encore plus folle est celle d'utiliser le nitrate naturellement présent dans le corps humain (urine, salive, sang (25 $\mu\text{mol/l}$)) et sa signature en ^{17}O comme quantificateur d'une exposition aux polluants urbains. Le nitrate atmosphérique très soluble passe les membranes cellulaires et se retrouve incorporé aux fluides biologiques. Comme le nitrate endogène ne présente pas d'anomalie isotopique (il n'y pas d'ozone dans le corps humain !), la présence d'une anomalie sur le nitrate du sang permettrait *a priori* de déterminer une taux de transfert de polluant dans le sang. Un calcul grossier à l'état d'équilibre montre que 1.5 à 2 % (ventilation humain $\sim 1\text{m}^3/\text{j}$, concentration nitrate $\sim 6\text{ ug}/\text{m}^3$) du nitrate dans le sang pourrait avoir une origine atmosphérique, ce qui conduirait à une anomalie du nitrate sanguin de 0.5 ‰, une valeur quantifiable et significativement différente de zéro.

Pour conclure, j'espère m'investir dans les années à venir à des tâches d'administration de la recherche malgré mes échecs récents à la candidature de plusieurs mandats d'élu (Comité National, direction équipe, CACGP). Quant à l'enseignement, pour l'heure cette activité est limitée par mon investissement dans des campagnes de terrain très consommatrices en temps.

G - Bibliographie

- Alexander, B., Hastings, M., Allman, D. J., Dachs, J., Thornton, J. A., and Kunasek, S.: Quantifying atmospheric nitrate formation pathways based on a global model of the oxygen isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 9, 11185-11220, 2009.
- Alexander B., Park R. J., Jacob D. J., and Gong S., Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: Global implications for the sulfur budget, *J. Geophys. Res.*, 114, D02309, doi:10.1029/2008JD010486, 2009
- Badger, C. L., Griffiths, P. T., George, I., Abbatt, J. P. D., and Cox, R. A.: Reactive uptake of N_2O_5 by aerosol particles containing mixtures of humic acid and ammonium sulfate, *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 6986-6994, 2006.
- Bao, H., Campbell, D. A., Bockheim, J. G., and Thiemens, M. H.: Origins of sulphate in Antarctic dry-valley soils as deduced from anomalous ^{17}O compositions, *Nature*, 407, 499-502, 2000a.
- Bao, H., Thiemens, H. M., Farquhar, J., Campbell, A. D., Lee, C. W. C., Heine, K., and Lope, D. D.: Anomaly ^{17}O compositions in massive sulphate mineral deposits on the Earth, *Nature*, 406, 176-178, 2000b.
- Bao, H. M., and Marchant, D. R.: Quantifying sulfate components and their variations in soils of the McMurdo Dry Valleys, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 111, D16301, doi:10.1029/2005JD006669, 2006.
- Bigeleisen, J.: The relative Reaction Velocities of Isotopic Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 17, 675-678, 1949.
- Blunier, T., Floch, G. L., Jacobi, H.-W., and Quansah, E.: Isotopic view on nitrate loss in Antarctica surface snow, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L13501, doi:10.1029/2005GL023011, 2005.
- Bourg, I. C., and Sposito, G.: Molecular dynamics simulations of kinetic isotope fractionation during the diffusion of ionic species in liquid water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 5583-5589, 2007.
- Brown, S. S., Ryerson, T. B., Wollny, A. G., Brock, C. A., Peltier, R., Sullivan, A. P., Weber, R. J., Dube, W. P., Trainer, M., Meagher, J. F., Fehsenfeld, F. C., and Ravishankara, A. R.: Variability in nocturnal nitrogen oxide processing and its role in regional air quality, *Science*, 311, 67-70, 2006.
- Buchachenko, A. L.: MIE versus CIE: Comparative of magnetic and classical isotope effects, *Chemical Reviews*, 95, 2507-2528, 1995.
- Casciotti, K. L., Sigman, D. M., Galanter Hastings, M., Böhlke, J. K., and Hilkert, A.: Measurement of the Oxygen Isotopic Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater Using the Denitrifier Method, *Anal. Chem.*, 74, 4905-4912, 2002.
- Chappellaz, J., Barnola, J. M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S., and Lorius, C.: Ice-Core Record of Atmospheric Methane over the Past 160,000 Years, *Nature*, 345, 127-131, 1990.
- Clayton, R. N., Grossman, L., and Mayeda, T. K.: A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites, *Science*, 182, 485-488, 1973.

- Clough, P. N., and Thrush, B. A.: Mechanism of Chemiluminescent Reaction between Nitric Oxide and Ozone, *Transactions of the Faraday Society*, 63, 915-925, 1967.
- Cosman, L. M., Knopf, D. A., and Bertram, A. K.: N_2O_5 reactive uptake on aqueous sulfuric acid solutions coated with branched and straight-chain insoluble organic surfactants, *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 2386-2396, 2008.
- Craig, H., Gordon, L. I., and Horibe, Y.: Isotopic exchange effects in evaporation of water.1. Low-temperature experimental results, *J. Geophys. Res.*, 68, 5079-5085, 1963.
- Danielache, S. O., Eskebjerg, C., Johnson, M. S., Ueno, Y., and Yoshida, N.: High-precision spectroscopy of S-32, S-33, and S-34 sulfur dioxide: Ultraviolet absorption cross sections and isotope effects, *J. Geophys. Res.*, 113, D17314, doi:10.1029/2007JD009695, 2008.
- Dansgaard, W.: The O-18-Abundance in Fresh Water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 6, 241-260, 1954.
- Dansgaard, W., Nief, G., and Roth, E.: Isotopic Distribution in a Greenland Iceberg, *Nature*, 185, 232-232, 1960.
- Davis, J. M., Bhave, P. V., and Foley, K. M.: Parameterization of N_2O_5 reaction probabilities on the surface of particles containing ammonium, sulfate, and nitrate, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5295-5311, 2008.
- Dentener, F. J., and Crutzen, P. J.: Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols - Impact on the global distribution of NO_x , O_3 , and OH, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 98, 7149-7163, 1993.
- Dole, M., Rudd, D. P., Muchow, G. R., and Comte, C.: Isotopic composition of oxygen in the catalytic decomposition of hydrogen peroxide, *J. Chem. Phys.*, 20, 961-968, 1952.
- Dubey, M. K., Mohrschladt, R., Donahue, N. M., and Anderson, J. G.: Isotope specific kinetics of hydroxyl radical (OH) with water (H_2O): Testing models of reactivity and atmospheric fractionation, *J. Phys. Chem.*, 101, 1494-1500, 1997.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. A., and Urey, H. C.: Revised Carbonate-Water Isotopic Temperature Scale, *Geological Society of America Bulletin*, 64, 1315-1325, 1953.
- Evans, M. J., and Jacob, D. J.: Impact of new laboratory studies of N_2O_5 hydrolysis on global model budgets of tropospheric nitrogen oxides, ozone, and OH, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L09813, doi:10.1029/2005GL022469, 2005.
- Farquhar, J., Bao, H. M., and Thieme, M.: Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle, *Science*, 289, 756-758, 2000.
- Feichter, J., Kjellstrom, E., Rodhe, H., Dentener, F., Lelieveld, J., and Roelofs, G. J.: Simulation of the Tropospheric Sulfur Cycle in a Global Climate Model, *Atmos. Environ.*, 30, 1693-1707, 1996.
- Folkers, M., Mentel, T. F., and Wahner, A.: Influence of an organic coating on the reactivity of aqueous aerosols probed by the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 , *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1644, doi:10.1029/2003GL017168, 2003.
- Hammer, C. U.: Past Volcanism Revealed by Greenland Ice Sheet Impurities, *Nature*, 270, 482-486, 1977.
- Holt, B. D., and Kumar, R.: Method for Determination of Oxygen-18 of Hydrogen Peroxide in Rainwater, *Anal. Chem.*, 59, 995-999, 1987.

- Huff, A. K., and Thiemens, M. H.: O-17/O-16 and O-18/O-16 isotope measurements of atmospheric carbon monoxide and its sources, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3509-3512, 1998.
- Kaye, J. A.: Mechanisms and observations for isotope fractionation of molecular species in planetary atmospheres, *Review of Geophysics*, 25, 1609-1658, 1987.
- Laskin, A., Gaspar, D. J., Wang, W. H., Hunt, S. W., Cowin, J. P., Colson, S. D., and Finlayson-Pitts, B. J.: Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea-salt particles, *Science*, 301, 340-344, 2003.
- Marcus, R. A.: Mass-independent oxygen isotope fractionation in selected systems. Mechanistic considerations, *Adv. Quantum Chem.*, 55, doi:10.1016/S0065-3276(07)00202-X, 2008.
- Masgrau, L., Gonzalez-Lafont, A., and Lluch, J. M.: Mechanism of the gas-phase HO+H₂O -> H₂O+OH reaction and several associated isotope exchange reactions: A canonical variational transition state theory plus multidimensional tunneling calculation, *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 1044-1053, 1999.
- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J. R., and Clayton, R. N.: Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 173-182, 1978.
- McArdle, J. V., and Hoffmann, M. R.: Kinetic and Mechanism of Oxidation of Aqueated Sulfur Dioxide by Hydrogen Peroxide at Low pH, *J. Phys. Chem.*, 87, 5425-5429, 1983.
- McCrea, J. M.: On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale, *J. Chem. Phys.*, 18, 849-857, 1950.
- McKinney, C. R., McCrea, J. M., Epstein, S., Allen, H. A., and Urey, H. C.: Improvements in mass spectrometers for measurement of small differences in isotope abundance ratios, *The review of Scientific Instruments*, 21, 724-730, 1950.
- Merlivat, L., Botter, R., and Nief, G.: Fractionnement isotopique au cours de la distillation de l'eau, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 60, 56-59, 1963.
- Michalski, G., Scott, Z., Kabling, M., and Thiemens, M. H.: First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1870, doi:10.129/2003GL017015, 2003.
- Miller, M. F.: Isotopic fractionation and the quantification of O-17 anomalies in the oxygen three-isotope system: an appraisal and geochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1881-1889, 2002.
- Penkett, S. A., Jones, M. R., Brice, K. A., and Eggleton, A. E.: The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater, *Atmos. Environ.*, 13, 123-137, 1979.
- Raynaud, D., Chappellaz, J., Barnola, J. M., Korotkevich, Y. S., and Lorius, C.: Climatic and CH₄ Cycle Implications of Glacial Intergracial CH₄ Change in the Vostok Ice Core, *Nature*, 333, 655-657, 1988.
- Read, K. A., Mahajan, A. S., Carpenter, L. J., Evans, M. J., Faria, B. V. E., Heard, D. E., Hopkins, J. R., Lee, J. D., Moller, S. J., Lewis, A. C., Mendes, L., McQuaid, J. B., Oetjen, H., Saiz-Lopez, A., Pilling, M. J., and Plane, J. M. C.: Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean, *Nature*, 453, 1232-1235, 2008.
- Röckmann, T., Brenninkmeijer, C. A. M., Saueressig, G., Bergamaschi, P., Crowley, J. N., Fisher, H., and Crutzen, P. J.: Mass-independent oxygen isotope fractionation in atmospheric CO as a result of the reaction CO + OH, *Science*, 281, 544-546, 1998.

- Schurath, U., Lippmann, H. H., and Jesser, B.: Temperature-Dependence of the Chemi-Luminescent Reaction (1), $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2(^2\text{A}_1 - ^2\text{B}_{1,2}) + \text{O}_2$, and Quenching of the Excited Product, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 85, 807-813, 1981.
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, New York, 1326 pp., 1998.
- Sigman, D. M., Casciotti, K. L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M., and Böhlke, J. K.: A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater, *Anal. Chem.*, 73, 4145-4153, 2001.
- Thiemens, M. H., and Heidenreich III, J. E.: The Mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications, *Science*, 219, 1073-1075, 1983.
- Thiemens, M. H.: History and applications of mass-independent isotope effects, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34, 217-262, 2006.
- Urey, H. C.: The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances, *The Journal of Chemical Society*, 562-581, 1947.
- van den Ende, D., Stolte, S., Cross, J. B., Kwei, G. H., and Valentini, J. J.: Evidence for two different transition states in the reaction of $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, *J. Chem. Phys.*, 77, 2206-2208, 1982.
- Weston, R. E.: Anomalous or Mass-Independent isotope effect, *Chemical Review*, 99, 2115-2136, 1999.
- Wolff, E. W., Jones, A. E., Martin, T. J., and Grenfell, T. C.: Modelling photochemical NO_x production and nitrate loss in the upper snowpack of Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1944, doi:10.1029/2002GL015823, 2002.
- Young, E., Galy, A., and Nagahara, H.: Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1095-1104, 2002.
- Zahn, A., Franz, P., Bechtel, C., Groß, J.-U., and R ockmann, T.: Modelling the budget of middle atmospheric water vapour isotopes, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2073-2090, 2006.

H - Notice de titres et travaux

Actualisé le 04/07/09

H1. Articles scientifiques de rang A+

- A1. Savarino, J., C. F. Boutron, and J.-L. Jaffrezo (1994), Short-term variations of Pb, Cd, Zn and Cu in recent Greenland snow, *Atmos. Environ.*, 28, 1731-1737.
- A2. Legrand, M., C. U. Hammer, M. de Angelis, J. Savarino, R. Delmas, H. Clausen, and S. J. Johnsen (1997), Sulfur-containing species over the last climatic cycle in Greenland Ice Core Project (central Greenland) ice core, *Journal of Geophysical Research*, 102, 26663-26679.
- A3. Savarino, J., and M. Legrand (1998), High northern latitude forest fires and vegetation emissions over the last millennium inferred from the chemistry of a central Greenland ice core, *Journal of Geophysical Research*, 103, 8267-8279.
- A4. Savarino, J., and M. H. Thiemens (1999), Mass-independent oxygen isotope (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) fractionation found in Hx, Ox reactions., *Journal of physical chemistry*, 103, 9221-9229.
- A5. Savarino, J., and M. H. Thiemens (1999), Analytical procedure to determine both $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ of H_2O_2 in natural water and first measurements, *Atmospheric Environment*, 33, 3683-3690.
- A6. Bhattacharya, S. K., J. Savarino, and M. H. Thiemens (2000), A new class of oxygen isotopic fractionation in photodissociation of carbon dioxide: Implications for atmospheres of Mars and Earth, *Geophysical Research Letters*, 27, 1459-1462.
- A7. Farquhar, J., J. Savarino, T. L. Jackson, and M. H. Thiemens (2000), Evidence of atmospheric sulfur in the Martian regolith from sulfur isotopes in meteorites, *Nature*, 404, 50-52.
- A8. Savarino, J., C. W. Lee, and M. H. Thiemens (2000), Laboratory oxygen isotopic study of sulfur (IV) oxidation: Origin of the mass independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and other sulfate mineral deposits, *Journal of Geophysical Research*, 105, 29,079-29,089.
- A9. Farquhar, J., J. Savarino, S. Airieau, and M. H. Thiemens (2001), Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO_2 photolysis: Application to the early atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 106, 829-832,840.
- A10. Lee, C. W., J. Savarino, and M. H. Thiemens (2001), Mass independent isotopic composition of atmospheric sulfate: Origin and implications for the present and past atmosphere of Earth and Mars, *Geophysical Research Letters*, 28, 1783-1786.
- A11. Savarino, J., B. Alexander, V. Darmohusodo, and M. H. Thiemens (2001), Sulfur and Oxygen Isotope Analysis of Sulfate at Micromole Levels Using a Pyrolysis Technique in a Continuous Flow System, *Analytical Chemistry*, 73, 4457-4462.
- A12. Thiemens, M. H., J. Savarino, H. Bao, and J. Farquhar (2001), Mass independent isotope compositions in terrestrial and extraterrestrial solids and their applications, *Accounts of Chemical Research*, 34, 645-652.
- A13. Alexander, B., J. Savarino, N. I. Barkov, R. J. Delmas, and M. H. Thiemens (2002), Climate driven changes in the oxidation pathways of atmospheric sulfur, *Geophysical Research Letters*, 29, 1685, doi:10.1029/2002GL014879.
- A14. Bhattacharya, S. K., S. Chakraborty, J. Savarino, and M. H. Thiemens (2002), Low pressure dependency of the isotopic enrichment in ozone: Stratospheric implications, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4675, doi:10.1029/2002JD002508.

- A15. Lee, C. C. W., J. Savarino, H. Cachier, and M. H. Thiemens (2002), Sulfur (S-32, S-33, S-34, S-36) and oxygen (O-16, O-17, O-18) isotopic ratios of primary sulfate produced from combustion processes, *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.*, *54*, 193-200.
- A16. Michalski, G., J. Savarino, J. K. Böhlke, and M. Thiemens (2002), Determination of the total oxygen isotopic composition of nitrate and the calibration of a $\Delta^{17}\text{O}$ nitrate reference material, *Analytical Chemistry*, *74*, 4989-4993.
- A17. Alexander, B., M. H. Thiemens, J. Farquhar, A. J. Kaufman, J. Savarino, and R. J. Delmas (2003), East Antarctic ice core sulfur isotope measurements over a complete glacial-interglacial cycle, *Journal of Geophysical Research*, *108*, 4786, doi:4710.1029/2003JD003513.
- A18. Bhattacharya, S. K., S. Chakraborty, J. Savarino, and M. Thiemens (2003), Reply to comment by D. Krankowsky et al. on "Low pressure dependency of the isotopic enrichment in ozone: Stratospheric implications" by Bhattacharya et al., *Journal of Geophysical Research*, *108*, 4504, doi:4510.1029/2003JD003482.
- A19. Savarino, J., A. Romero, J. Cole-Dai, S. Bekki, and M. H. Thiemens (2003), UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate, *Geophysical Research Letters*, *30*, 2131, doi:2110.1029/2003GL018134.
- A20. Savarino, J., S. Bekki, J. Cole-Dai, and M. H. Thiemens (2003), Evidence from sulfate mass independent oxygen isotopic compositions of dramatic changes in atmospheric oxidation following massive volcanic eruptions, *Journal of Geophysical Research*, *108*, 4671, doi:4610.1029/2003JD003737.
- A21. Alexander, B., J. Savarino, K. Kreutz, and M. H. Thiemens (2004), Impact of preindustrial biomass-burning emissions on the oxidative pathways of tropospheric sulfur and nitrogen, *Journal of Geophysical Research*, *109*, D08303, doi:08310.01029/02003JD004218.
- A22. De Angelis, M., J. R. Petit, J. Savarino, R. Souchez, and M. H. Thiemens (2004), Contributions of an ancient evaporitic-type reservoir to subglacial Lake Vostok chemistry, *Earth and Planetary Science Letters*, *222*, 751-765.
- A23. Alexander, B., R. J. Park, D. J. Jacob, Q. B. Li, R. M. Yantosca, J. Savarino, C. C. W. Lee, and M. H. Thiemens (2005), Sulfate formation in sea-salt aerosols: Constraints from oxygen isotopes, *Journal of Geophysical Research*, *110*, D10307, doi:10310.11029/12004JD005659.
- A24. McCabe, J. R., J. Savarino, B. Alexander, S. Gong, and M. H. Thiemens (2006), Isotopic constraints on non-photochemical sulfate production in the Arctic winter, *Geophysical Research Letters*, *33*, L05810, doi:05810.01029/02005GL025164.
- A25. Baroni, M., M. H. Thiemens, R. J. Delmas, and J. Savarino (2007), Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions, *Science*, *315*, 84-87.
- A26. Grannas, A. M., et al. (2007), An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *7*, 4329-4373.
- A27. McCabe, J. R., M. H. Thiemens, and J. Savarino (2007), A record of ozone variability in South Pole Antarctic snow: Role of nitrate oxygen isotopes, *Journal of Geophysical Research*, *112*, D12303, doi:12310.11029/12006JD007822.
- A28. Morin, S., J. Savarino, S. Bekki, A. Cavender, P. B. Shepson, and J. W. Bottenheim (2007), Major influence of BrO on the NO_x and nitrate budgets in the Arctic spring, inferred from $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ measurements during ozone depletion events, *Environ. Chem.*, *4*, 238-241, doi:210.1071/EN07003.
- A29. Morin, S., J. Savarino, S. Bekki, S. Gong, and J. W. Bottenheim (2007), Signature of Arctic surface ozone depletion events in the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *7*, 1451-1469.
- A30. Savarino, J., J. Kaiser, S. Morin, D. M. Sigman, and M. H. Thiemens (2007), Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *7*, 1925-1945.

- A31. Baroni, B., J. Savarino, J. Cole-Dai, V. K. Rai, and M. H. Thiemens (2008), Anomalous sulfur isotope compositions of volcanic sulfate over the last millennium in Antarctic ice cores, *Journal of Geophysical Research*, 113, D20112, doi:10.1029/2008JD010185.
- A32. Bhattacharya, S. K., A. Pandey, and J. Savarino (2008), Determination of intramolecular isotope distribution of ozone by oxidation reaction with silver metal, *Journal of Geophysical Research*, 113, D03303, doi:10.1029/2006JD008309.
- A33. Morin, S., J. Savarino, N. Yan, M. M. Frey, J. Bottenheim, S. Bekki, and J. Martins (2008), Tracing the origin and fate of NO_x in the Arctic atmosphere using stable isotopes, *Science*, 322, 730, doi: 10.1126/science.1161910.
- A34. Savarino, J., S. K. Bhattacharya, S. Morin, M. Baroni, and J. F. Doussin (2008), The NO + O₃ reaction: A triple oxygen isotope perspective on the reaction dynamics and atmospheric implications for the transfer of the ozone isotope anomaly, *The Journal of Chemical Physics*, 128, 194303, doi:10.1063/1.2917581.
- A35. Morin, S., G. Marion, R. Von Glasow, D. Voisin, J. Bouchez, and J. Savarino (2008), Precipitation of salts in freezing seawater and ozone depletion events : a status report, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7317-7324.
- A36. Morin, S., J. Savarino, M. M. Frey, F. Domine, H. W. Jacobi, L. Kaleschke, and J. M. F. Martins (2009), Comprehensive isotopic composition of atmospheric nitrate in the Atlantic Ocean boundary layer from 65°S to 79°N, *J. Geophys. Res.*, 114, D05303, doi:10.1029/2008JD010696.
- A37. Bhattacharya, S. K., J. Savarino, and B. Luz (2009), Mass dependent isotopic fractionation in ozone produced by electrolysis, *Anal. Chem.*, 81, 5226-5232, doi: 10.1021/ac900283q.
- A38. Frey, M. M., S. Morin, J. Savarino, and J. M. F. Martins (2009), Isotopic constraints on the atmosphere-snow cycling of nitrate above Antarctica, *Atm. Chem. Phys. Disc.*, *in press*.

H.2. Publication sans comité de lecture

- B1. Savarino, J. (1996), Chimie de la carotte EUROCORE (Groenland Central) : variabilité des émissions biologiques au cours du dernier millénaire, Thèse de doctorat thesis, 336 pp, Grenoble 1 - Joseph Fourier, Grenoble.
- B2. Savarino, J., and M. H. Thiemens (2001), L' ozone, une molecule hors la loi, *La Recherche*, 348, 40-43.
- B3. Savarino, J. (2005), A new insight into the climatic impact of volcanic explosion: A lesson from the sulfur stable isotopes, *Pages News*, 13, 19-21.
- B4. Morin, S., and J. Savarino (2006), Une nouvelle application des isotopes stables de l'oxygène, *L'actualité chimique*, 303, 14-18.
- B5. Savarino, J. (2007), Une molécule au centre de la chimie atmosphérique: L'ozone, web edited, *Futura-sciences*.

H.3. Présentations dans des conférences (avec ou sans actes)

- C1. Savarino, J., and M. H. Thiemens (1997), First measurements of both $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ oxygen isotopes in atmospheric hydrogen peroxide, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.

- C2. Savarino, J., S. K. Bhattacharya, and M. H. Thiemens (1998), Isotopic study of the photodissociation of carbon dioxide: An unusual oxygen mass-independent fractionation and its applications to atmospheres of Mars and Earth, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C3. Lee, C. W., J. Savarino, and M. H. Thiemens (1998), Multiple stable oxygen isotopic studies of sulfate and hydrogen peroxide collected from rain water: a new way to investigate in situ S(IV) oxidation chemistry by dissolved H₂O₂ in aqueous solution, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C4. Alexander, B., J. Savarino, M. H. Thiemens, B. Jourdain, and M. Legrand (1999), Stable isotope measurements of sulfate preserved in ice cores from Greenland and Antarctica: Implications of a mass independent anomaly, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transactions, San Francisco.
- C5. Farquhar, J., J. Savarino, S. Airieau, and M. H. Thiemens (2000), Geochemical constraints on atmospheric composition and attenuation of ultraviolet in the Archean, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos transaction, San Francisco.
- C6. Alexander, B., J. Savarino, M. Thiemens, and R. Delmas (2000), Variations in the oxygen isotopic composition of sulfate from the last interglacial period to the Holocene: Implication of a mass-independent anomaly, paper presented at AGU FALL Meeting, Eos Transactions, San Francisco.
- C7. Savarino, J., and M. H. Thiemens (2001), Transfer of ozone isotopic anomaly to NO_x: Implication for the ice core nitrate, paper presented at AGU Fall meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C8. Bhattacharya, S. K., S. Chakraborty, J. Savarino, and M. H. Thiemens (2001), Pressure Effect in Ozone Formation by UV Photolysis of Oxygen, paper presented at International Symposium on Isotopomers, Yokohama, Japan.
- C9. Alexander, B., J. Savarino, C. Sneed, K. Kreutz, and M. H. Thiemens (2002), Recent Measurements of the Mass-Independent Fractionation of the Oxygen Isotopes of Sulfate: Measurements from Greenland Ice Cores, paper presented at AGU Spring Meeting, Eos Transaction, Boston.
- C10. Savarino, J., S. Cole-Dai, B. Alexander, A. Romero, T. Jackson, and M. H. Thiemens (2002), Sulfur oxidation chemistry preserved in South Pole snow and ice: The origin of sulfur and oxygen mass-independent fractionations generated in plinian eruptions, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C11. Savarino, J., B. Alexander, C. Sneed, K. Kreutz, and M. H. Thiemens (2002), Investigation of the oxygen isotopic composition of nitrate and sulfate trapped in the Site A, Greenland core, paper presented at AGU Spring Meeting, Boston.
- C12. Alexander, B., J. Savarino, J. Farquhar, A. J. Kaufman, R. Delmas, and M. H. Thiemens (2002), Sulfur ($\delta^{34}\text{S}$) and oxygen ($\Delta^{17}\text{O}$) isotopic measurements of sulfate from two Antarctic ice cores over a complete glacial/interglacial cycle, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C13. Thiemens, M. H., J. Savarino, and G. Michalski (2002), Observations of Mass Independent Isotopic Compositions in Aerosol Sulfates and Nitrates, paper presented at 7th Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project Crete.
- C14. Savarino, J., S. Cole-Dai, A. Romero, T. Jackson, and M. H. Thiemens (2002), Oxygen and Sulfur Isotopes in South Pole Snow: A case study of the Mount Pinatubo, Cerro Hudson and the 1259 AD Volcanic Eruptions and Background of Sulfate., paper presented at 7th Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project, Crete, Greece.

- C15. De Angelis, M., M. H. Thiemens, J. Savarino, and J. R. Petit (2003), Contribution of an ancient evaporitic-type reservoir to lake Vostok chemistry, paper presented at EGS/AGU joint meeting, EGS, Nice, France.
- C16. Alexander, B., R. T. Pack, D. J. J. Jacob, R. Yantosca, J. Savarino, C. C. W. Lee, M. H. Thiemens, and M. Chin (2003), Modeling and measurements of oxygen isotope tracers of sulfate formation: Implications for the sulfur budget in the marine boundary layer, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C17. Alexander, B., J. Savarino, R. Park, D. J. J. Jacob, R. Yantosca, M. Thiemens, and M. Chin (2003), Oxygen isotope tracers of atmospheric sulfur chemistry: Comparison of measurements and model simulations and implications for the sulfur budget in the marine boundary layer, paper presented at Atmospheric Chemistry Gordon Research Conference, Big Sky, Montana.
- C18. Alexander, B., R. J. Park, D. J. Jacob, J. McCabe, J. Savarino, and M. H. Thiemens (2004), $\Delta^{17}\text{O}$ proxy of anthropogenic influence on atmospheric reactivity: Towards model interpretation of the ice-core record, paper presented at 228th ACS National Meeting, ACS, Philadelphia, PA.
- C19. Baroni, M., J. Savarino, M. H. Thiemens, and R. J. Delmans (2005), Mass-independent oxygen and sulfur isotopic composition of the Pinatubo and Agung volcanic eruptions as recorded in Dome C snow, paper presented at EGU General Assembly, EGU, Vienna, Austria.
- C20. Morin, S., J. Savarino, S. Gong, and J. W. Bottenheim (2005), Arctic surface ozone meets nitrate isotopes, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C21. Hönninger, G., R. Staebler, S. Morin, S. Netcheva, W. R. Simpson, J. Savarino, and J. W. Bottenheim (2005), OOTI (Out On The Ice), paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C22. McCabe, J., J. Savarino, and M. H. Thiemens (2005), Isotopic analysis of nitrate in South Pole snow and air, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C23. Baroni, M., J. Savarino, R. J. Delmas, and M. H. Thiemens (2005), Mass-Independent sulfur isotope fractionation in sulfates of 9 volcanic events of the last 1000 years in Dome Concordia shallow ice-core, paper presented at ESF Euroconference, Polar Regions and Quaternary Climate, ESF, Acquafredda di Maratea, Italy.
- C24. Savarino, J., S. Morin, J. Kaiser, and M. H. Thiemens (2005), An year-round isotopic survey of aerosol nitrate from a coastal Antarctic station, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C25. Tackett, P., A. Cavender, S. Morin, J. Savarino, J. Deary, J. W. Bottenheim, A. Steffen, and P. Shepson (2005), Study of the Vertical Scale of Halogen Chemistry at Sunrise at Barrow, AK, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C26. Baroni, M., J. Savarino, R. Delmas, and M. H. Thiemens (2006), Mass-independent oxygen and sulfur isotopic composition of the Pinatubo and Agung volcanic eruptions as recorded in Dome C snow, paper presented at EGU General Assembly, EGU, Vienna, Austria.
- C27. Baroni, M., J. Savarino, M. H. Thiemens, and R. J. Delmans (2006), Etude de l'évolution temporelle de l'anomalie isotopique du soufre dans les sulfates volcaniques de l'Agung et du Pinatubo enregistrés dans la neige de Dôme C (Antarctique), paper presented at Journées scientifiques SFIS-SFSM, SFIS, Nantes.
- C28. Morin, S., and J. Savarino (2006), Nouvelles approches isotopiques du cycle atmosphérique du nitrate en régions polaires, paper presented at Journées scientifiques SFIS-SFSM, SFIS, Nantes.
- C29. Morin, S., J. Savarino, S. Bekki, P. B. Shepson, A. Keil, A. Cavender, P. Tackett, G. Hönninger, W. R. Simpson, S. Gong, and J. W. Bottenheim (2006), Surface ozone depletion events and oxygen isotopes in atmospheric inorganic nitrate: insights from two field campaigns in the high Arctic, paper presented at 3rd International Conference on Isotopomers, San Diego, USA.

- C30. Bhattacharya, S. K., A. Pandey, and J. Savarino (2006), Determination of intramolecular isotope distribution of ozone by oxidation reaction with silver metal, paper presented at 3rd International Conference on Isotopomers, San Diego, USA.
- C31. Savarino, J., J. Kaiser, S. Morin, D. M. Sigman, and M. H. Thiemens (2006), Betrayed by its isotopes: Origin of inorganic nitrate in the coastal Antarctic troposphere, paper presented at 3rd International Conference on Isotopomers, San Diego, USA.
- C32. Frey, M. M., S. Morin, J. Savarino, and J. Martins (2007), Nitrogen and Triple Oxygen Isotopic Composition of Surface Snow in Antarctica, paper presented at EGU General Assembly, Geophysical Research Abstracts, 9, Abstract 04110, Vienna (Austria).
- C33. Frey, M. M., S. Morin, J. Savarino, and J. Martins (2007), Nitrogen and triple oxygen isotopic composition of surface snow in Antarctica, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C34. Frey, M. M., S. Morin, J. Savarino, and J. Martins (2007), Nitrogen and Triple Oxygen Isotopic Composition of Surface Snow in Antarctica, paper presented at EGU General Assembly, EGU, Vienna, Austria.
- C35. Morin, S., M. M. Frey, A. Grudzieu, J. Martins, and J. Savarino (2007), Isotopic composition of atmospheric nitrate over the Atlantic Ocean, paper presented at AGU Fall Meeting, Eos Transaction, San Francisco.
- C36. Bhattacharya, S. K., J. Savarino, and B. Luz (2008), Mass dependent isotopic fractionation in ozone produced by electrolysis, paper presented at 4th International Symposium on Isotopomers, Tokyo, Japan, 4-8 october 2008.
- C37. Frey, M. M., J. Savarino, S. Morin, J. Erbland, and J. Martins (2008), The stable isotope composition of nitrate (NO_3^-) in Antarctic snow: Promises and limitations of an atmospheric proxy, paper presented at EuroCLIMATE, Giens, 28 august 2008.
- C38. Frey, M. M., J. Savarino, S. Morin, and J. Martins (2008), The stable isotope composition of nitrate in Antarctic snow: promises and limitations of an atmospheric proxy, paper presented at IGAC 10th International Conference, IGAC, Annecy, France.
- C39. Lanciki, A. L., J. Cole-Dai, J. Savarino, and M. H. Thiemens (2008), The Value of MIF Sulfur Isotope Anomaly in Atmospheric Oxidation Chemistry, paper presented at American Chemical Society midwest region meeting, Brookings, USA.
- C40. Morin, S., J. Savarino, M. M. Frey, S. Bekki, J. Martins, and J. W. Bottenheim (2008), Isotopic constraints on the origin of nitrate in the Arctic atmosphere, paper presented at IPY – SCAR – IASC Open Science Conference, St Petersburg, 5-7 July 2008.
- C41. Morin, S., J. Savarino, M. M. Frey, F. Domine, J. Martins, S. Bekki, and J. Bottenheim (2008), Isotopic constraints on the budget of atmospheric nitrate in the Arctic, paper presented at EGU General Assembly, EGU, Vienna, Austria.
- C42. Morin, S., N. Yan, M. M. Frey, S. Bekki, J. Martins, J. Bottenheim, and J. Savarino (2008), Variations in NO_x processing revealed by nitrate oxygen isotopes, paper presented at IGAC 10th International Conference, IGAC, Annecy, France, 7-12 September 2008.
- C43. Yan, N., S. Morin, S. Bekki, and J. Savarino (2008), Simulation of the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of NO_x and nitrate during ozone depletion events in the Arctic boundary layer after polar sunrise, paper presented at EGU General Assembly, Vienna, Austria.

H.4. Présentations sur invitation

- I1. Savarino, J., A. Romero, J. Cole-Dai, and M. H. Thiemens (2003), UV induced mass-independent sulphur composition in stratospheric volcanic eruptions, invited paper presented at 13th annual V. M. Goldschmidt Conference, Elsevier, Geochim. Cosmochim. Acta 67, 18(S1) A417, Invited speaker, Kurashiki (Japan).
- I2. Savarino, J., B. Alexander, R. Park, D. J. Jacob, R. Yantosca, M. H. Thiemens, and M. Chin (2005), Oxygen Isotope Tracers of Atmospheric Sulfur Chemistry: Comparison of Measurements and Model Simulations and Implications for the Sulfur Budget in the Marine Boundary Layer, invited paper presented at The Sixth Informal Conference on Atmospheric and Molecular Science, Helsingør, Denmark.
- I3. Savarino, J., M. Baroni, J.-F. Doussin, and S. K. Bhattacharya (2006), Oxygen isotopic anomaly transfer from O₃ to NO₂, invited paper presented at 3rd International Conference on Isotopomers, San Diego, USA.
- I4. Savarino, J., S. Morin, S. Bekki, P. Shepson, P. Tackett, A. Cavender, A. Keil, G. Hönniger, W. R. Simpson, S. Gong, and J. W. Bottenheim (2006), Surface ozone depletion events and oxygen isotopes in atmospheric nitrate: insights from two field campaigns in the high Arctic, paper presented at IGAC Symposium: Atmospheric chemistry at the interfaces, Invited talk, Cape Town, South Africa.
- I5. Savarino, J., B. Baroni, S. Bekki, R. Delmas, and M. H. Thiemens (2007), Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions, invited paper presented at EGU General Assembly, Vienna (Austria).
- I6. Savarino, J. (2008), Toward a new marker of the atmospheric chemistry/climate relationship: Tracing the ozone isotopic anomaly transferred to other atmospheric constituents, invited paper presented at 2nd Kaplan Conference, Hebrew University of Jerusalem, Mitzpe Ramon, Israel.
- I7. Savarino, J., S. Morin, and M. M. Frey (2008), Atmospheric nitrate and its isotopic composition, paper presented at EGU General Assembly, Solicited talk, Vienna, Austria.
- I8. Savarino, J. (2008), Multiple isotope system: New tools for new proxies, invited paper presented at EuroCLIMATE, Giens, France, 28 August 2008.
- I9. Savarino, J. (2008), Overview of the mass independent fractionations in Earth's system, invited paper presented at 86th Annual Meeting of the German Mineralogical Society, German Mineralogical Society, Berlin, Germany, 14-17 September 2008.
- I10. Savarino, J., S. Morin, and M. M. Frey (2008), Nitrogen and oxygen isotopic survey of nitrate in the polar environment, invited paper presented at 4th International Symposium on Isotopomers, Tokyo, Japan, 4-8 October 2008.
- I11. Savarino, J. Nouveaux développements et applications de la cartographie complète des isotopologues du nitrate, Thermo Finnigan, La Rochelle, 17 March, 2009

H.5. Implications dans des programmes et demandes de financement (acceptées)

- P1. Isotopic ratios of C, S, N, and O in combustion particles and gases, NATO Science programme - Cooperative Science and Technology Sub-Programme, Co-PI. 09/1996-09/1999
- P2. Nouvelles approches analytiques par les isotopes de l'oxygène (16O, 17O, 18O) des cycles biogéochimiques et de la capacité oxydante de l'atmosphère. ACI « Jeunes Chercheurs », PI. 01/2002-01/2003

- P3. Spectromètre de masse pour les isotopes stables de l'oxygène, INSU-équipement mi-lourds, PI. 2003
- P4. CRYOspheric STudies of Atmospheric Trends in stratospherically and radiatively important gases (CRYOSTAT), FP5 RTD EVK2-2001-00116, EC, Collaborator. 01/2002-12/2004
- P5. Perturbations stratosphériques et troposphériques de la capacité oxydante aux époques reculées : Impact du volcanisme et des activités industrielles par une approche de terrain, de laboratoire et de modélisation, INSU-PNCA, PI. 02/2002-01/2004
- P6. Out On The Ice 2005 (OOTI), IPEV, PI 04/2005-04/2006
- P7. South Pole Atmospheric Nitrate Isotopic Analysis (SPANIA), US-NSF 01-81, Office of Polar Programs, Co-PI. 04/2003-04/2006
- P8. Investigation de l'Anomalie Isotopique de l'Oxygène du Nitrate dans l'Arctique (IOANA), IPEV, PI 04/2006-04/2007
- P9. Origine et couplage des anomalies isotopiques de l'ozone aux cycles biogéochimiques de l'azote et du soufre, PICS-CNRS, co-PI 2005-2008
- P10. Origine et couplage des anomalies isotopiques sur des composés nitrés et soufrés d'intérêt atmosphérique. INSU-PNCA, PI. 02/2006-01/2008
- P11. Signatures isotopiques de l'oxygène et du soufre d'éruptions volcaniques piégées dans les glaces du Groenland (SOSVOL), IPEV, PI 04/2007-04/2008
- P12. Capacité oxydante de l'atmosphère et fractionnements isotopiques indépendants de la masse (COAFIM), INSU-LEFE, PI. 02/2006-01/2009
- P13. Nitrate Evolution in Dôme C surface snow (NITE DC), IPEV, PI 02/2007-01/2010
- P14. Investigation of frost flowers and their impact on the ozone and mercury chemistry of the atmosphere (Antarfrost), Institut Polaire IPEV, Co-PI. 02/2006-02/2007
- P15. Origine et couplage des anomalies isotopiques sur des composés nitrés et soufrés d'intérêt atmosphérique, INSU-PNCA, PI. 02/2005-01/2007
- P16. Propagation d'anomalies isotopiques au sein des molécules de l'atmosphère, coopération franco-danoise, Ambassade de France au Danemark. PI, 2008
- P17. New isotopic tracers of the chemistry-climate relationship, ESF-Eurocores, EuroCLIMATE, PI. 09/2005-09/2008
- P18. Nitrate : mesure de haute précision de la concentration et de la composition isotopique dans les archives glaciaires, TUNES-UJF, PI 01/2009-12/2009
- P19. Oxygen isotopic anomaly: from ozone to other trace molecules, Centre Franco-Indien pour la Promotion de la Recherche Avancée (CEFIPRA), PI, 02/2005-02/2009
- P20. Lac sous glaciaire de Vostok (Antarctique) : exploration d'un environnement extrême au travers des études biologiques, géochimiques et glaciologiques de la glace d'accrétion, ANR Blanche, Collaborator. 01/2008-12/2010
- P21. Vulnerability of the ANTArctic Ice Sheet and its atmosphere (VANISH), ANR Blanche, Collaborator. 01/2008-12/2010

- P22. INitial TRaining network on Mass Independent Fractionation (Intramif), Marie Curie Initial Training Networks, FP7 PEOPLE, EC, PI. 2009-2011
- P23. From Lab to Ice Core: a Comprehensive Experiment on Nitrate Centered on its stable isotopEs (LICENCE), INSU-LEFE, PI. 02/2009-01/2012
- P24. Forçages climatiques naturels VOLcanique et SOLaire (VOLSOL), ANR blanche, co-PI 09/2009-08/2011
- P25. Production d'Oxydants en Antarctique et leur Export (OPALE), ANR blanche, co-PI 09/2009-08/2011
- P26. Collaborative Research: An Isotope MIF Study of Volcanic Events in Greenland Ice Cores, NSF Award Number 0612461, External collaborator, 09/2007-09/2010.

H.6. Activités de terrain

- Planning, organisation et réalisation du programme **NITEDC** (Nitrate Evolution in Dôme C surface snow) (Dôme C, Antarctique)
Chef de mission:
 Du 15/12/07 au 07/03/08 (80 jours)
 Du 15/11/08 au 05/02/09 (64 jours)
Total de 144 jours
- Planning, organisation et réalisation du programme **IOANA** (Investigation de l'Anomalie Isotopique de l'Oxygène du Nitrate dans l'Arctique) (Ny Alesund, Spitzberg)
Chef de mission IOANA:
 Février 2007 (15 jours)
 Mai 2007 (15 jours)
Total de 30 jours
- Planning, organisation et réalisation du programme **SOSVOL** (Signatures isotopiques de l'oxygène et du soufre d'éruptions volcaniques piégées dans les glaces du Groenland) (Summit, Groenland central)
Collaborateur de mission pour SOSVOL sous logistique US:
 Juillet 2007 (45 jours)
Total de 45 jours
- Planning, organisation et réalisation du programme **SPANIA** (South Pole Atmospheric Nitrate Isotopic Analysis) (Pôle Sud et Dôme C, Antarctique).
Collaborateur de mission pour SPANIA sous logistique US :
 Décembre 2003 (30 jours)
 Janvier-février 2004 (45 jours)
Total de 75 jours

H.7. Encadrement d'étudiants

Stages de courte durée, BS, DUT, Maitrises

- Amadine Grudzieu**
 Stage d'excellence L1 UJF, Juin 2007

Analyse isotopique du nitrate collecté lors du transect Cape Town-Bremerhaven (2007)

2. **Adrien Déjeant**
Stage M1 ENS Paris Juin 2008
Analyse de la composition isotopique du nitrate dans la neige de surface antarctique
3. **Aurélien Danvert**
Stage de 1^{ère} année Mastère STUE (UJF - Grenoble) Mai 2007.
Etude de la composition isotopique de l'oxygène et de l'azote dans le nitrate des eaux minérales
4. **Francis Grannec**
Stage de Mastère 2 STUE (UJF - Grenoble) Février-Juin 2009.
Etude de la composition isotopique du nitrate collecté le long de l'axe Puntas Arenas (Chili) – Bremerhaven (Allemagne)

DEA - M2R

1. **Samuel Morin**
Stage Master 2 STUE (UJF – Grenoble) Février-Juin 2005
Composition isotopique du nitrate en période « zéro ozone » en région Arctique
2. **Joseph Erbland**
Stage de Master 2 STUE (UJF - Grenoble) Février-Juin 2008
Analyse de la composition isotopique du nitrate de la carotte de Vostok, Antarctique

PhD et Thèses

1. **Charles CW Lee**
PhD thesis (1996 - 2000). University of California, San Diego, CA, USA.
“Multiple stable oxygen isotopic studies of atmospheric sulfate: A new quantitative way to understand sulfate formation processes in the atmosphere”, co-encadrement, directeur Mark Thiemens
2. **Becky Alexander**
Master and PhD thesis (1998 – 2002). University of California, San Diego, CA, USA.
“Mass-independent isotopic compositions in oxygen containing molecules as a tool to investigate past and present changes in the Earth's oxidation capacity”, co-encadrement, directeur Mark Thiemens
3. **Justin McCabe**
Master and PhD thesis (2000 – 2004). University of California, San Diego, CA, USA.
“Investigations of the Oxidation Capacities of Polar Atmospheres with Oxygen Isotopes”, co-encadrement, directeur Mark Thiemens
4. **Mélanie Baroni**
Thésard école doctorale TUE (UJF - Grenoble) (2004 - 2006) LGGE
«Etude des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène dans le sulfate d'origine volcanique enregistré dans les archives glaciaires » Co direction (Robert Delmas directeur officiel)
<http://www-lgge.ujf-grenoble.fr/publisience/theses/these-baroni.pdf>
5. **Samuel Morin**
Thésard école doctorale ICMS (Université Paris Est) (2005 - 2008) LGGE
« Analyse de la composition isotopique de l'ion nitrate dans la basse atmosphère polaire et marine »
Soutenue le 26/09/08. (M Legrand directeur officiel).
<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00326229/fr/>

Devenir des doctorants encadrés:

- Justin McCabe : Teacher, Los Angeles county, USA

- Becky Alexander : Assistant Professor, University of Washington, WA, USA
- Mélanie Baroni : post doctorante, CEREGE, Aix-en Provence
- Samuel Morin : Ingénieur Météo-France, Centre d'étude de la neige, Grenoble

H.8. Accueil de chercheurs et étudiants

1994 - actuel

M. Frey	(Post Doc- CNRS, LGGE)	18 mois en Sep 2006 - Juin 2008
M Bhattacharya	(Professeur, PRL Inde)	2 mois en Mai-Juin 2006
M Bhattacharya	(Professeur, PRL Inde)	3 mois en Juin - Sep 2007

H.9. Enseignement

Années universitaires 1994-1996

- Moniteur de l'enseignement supérieur, Université de Savoie, TP physique, 1/3 de service

I - Selection de Résumés d'Article

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 109, D08303, doi:10.1029/2003JD004218, 2004

Impact of preindustrial biomass-burning emissions on the oxidation pathways of tropospheric sulfur and nitrogen

B. Alexander,^{1,2} J. Savarino,^{1,3} K. J. Kreutz,⁴ and M. H. Thiemens¹

Received 3 October 2003; revised 3 March 2004; accepted 9 March 2004; published 17 April 2004.

[1] Ice core measurements (H_2O_2 and CH_4/HCHO) and modeling studies indicate a change in the oxidation capacity of the atmosphere since the onset of the Industrial Revolution due to increases in fossil fuel burning emissions [e.g., *Lelieveld et al.*, 2002; *Haughustaine and Brasseur*, 2001; *Wang and Jacob*, 1998; *Staffelbach et al.*, 1991]. The mass-independent fractionation (MIF) in the oxygen isotopes of sulfate and nitrate from a Greenland ice core reveal that biomass-burning events in North America just prior to the Industrial Revolution significantly impacted the oxidation pathways of sulfur and nitrogen species deposited in Greenland ice. This finding highlights the importance of biomass-burning emissions for atmospheric chemistry in preindustrial North America and warrants the inclusion of this impact in modeling studies estimating changes in atmospheric oxidant chemistry since the Industrial Revolution, particularly when using paleo-oxidant data as a reference for model evaluation. **INDEX TERMS:** 0365 Atmospheric Composition and Structure: Troposphere—composition and chemistry; 1040 Geochemistry: Isotopic composition/chemistry; 1610 Global Change: Atmosphere (0315, 0325); **KEYWORDS:** atmospheric chemistry, biomass burning, ice cores

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 110, D10307, doi:10.1029/2004JD005659, 2005

Sulfate formation in sea-salt aerosols: Constraints from oxygen isotopes

B. Alexander,¹ R. J. Park, D. J. Jacob, Q. B. Li,² and R. M. Yantosca

Department of Earth and Planetary Sciences and Division of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, USA

J. Savarino,³ C. C. W. Lee,⁴ and M. H. Thiemens

Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego, La Jolla, California, USA

Received 30 November 2004; revised 23 February 2005; accepted 15 March 2005; published 25 May 2005.

[1] We use observations of the mass-independent oxygen isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O}$) of sulfate in the marine boundary layer (MBL) to quantify the sulfate source from aqueous SO_2 (S(IV)) oxidation by O_3 in alkaline sea-salt aerosols. Oxidation by O_3 imparts a large $\Delta^{17}\text{O}$ signature to the resulting sulfate (8.8‰) relative to oxidation by H_2O_2 (0.9‰) or by OH or O_2 (0‰). Ship data from two Indian Ocean Experiment (INDOEX) cruises in the Indian Ocean indicate $\Delta^{17}\text{O}$ values usually <1‰ in the submicron sulfate aerosol but considerable variability in the supermicron sulfate with frequent occurrences above 1‰ and up to 6.7‰. The large $\Delta^{17}\text{O}$ values are associated with high concentrations of sea-salt aerosols, providing evidence for the S(IV) + O_3 pathway. We use a global chemical transport model (GEOS-CHEM) to interpret quantitatively the INDOEX observations and to assess the global importance of sulfate production in sea-salt aerosols. The model accounts for titration of sea-salt alkalinity in the MBL by uptake of acid gases (SO_2 , H_2SO_4 , and HNO_3), shutting down the S(IV) + O_3 pathway. We find that this titration occurs rapidly over much of the oceans except at high latitudes (strong sea-salt emission) and is due to both the S(IV) + O_3 reaction and HNO_3 (g) condensation; that is, sulfate formation in sea-salt aerosols is limited by the alkalinity flux from the ocean and by competition for this alkalinity supply from HNO_3 (g). The model is consistent with the $\Delta^{17}\text{O}$ magnitudes and patterns in the INDOEX data. Titration of alkalinity is critical for the success of the model simulation. Regeneration of sea-salt aerosol alkalinity by OH uptake is inconsistent with the $\Delta^{17}\text{O}$ observations in INDOEX. Model results indicate that sulfate production in sea-salt aerosols decreases MBL SO_2 concentrations and gas phase H_2SO_4 production rates by typically 10–30% (up to >70%) and increases MBL sulfate concentrations by typically >10% (up to 30%). Globally, this mechanism contributes 9% of atmospheric sulfate production and 1% of the sulfate burden. The impact on H_2SO_4 (g) formation and implications for the potential formation of new particles in the MBL warrants inclusion in models examining the radiative effects of sulfate aerosols.

East Antarctic ice core sulfur isotope measurements over a complete glacial-interglacial cycle

B. Alexander¹ and M. H. Thiemens

Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego, La Jolla, California, USA

J. Farquhar and A. J. Kaufman

Earth Systems Science Interdisciplinary Center and Department of Geology, University of Maryland, College Park, Maryland, USA

J. Savarino and R. J. Delmas

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, St. Martin d'Hères, France

Received 19 February 2003; revised 11 June 2003; accepted 28 August 2003; published 24 December 2003.

[1] Both sulfur and oxygen isotopes of sulfate preserved in ice cores from Greenland and Antarctica have provided information on the relative sources of sulfate in the ice and their chemical transformation pathways in the atmosphere over various time periods. The mass-independent fractionation in the oxygen isotopes of sulfate from the Vostok ice core from east Antarctica suggests that gas-phase oxidation by the hydroxyl radical (OH) was relatively greater than aqueous-phase oxidation by O₃ and H₂O₂ during the last glacial period than during the Eemian and preindustrial Holocene. The complete sulfur isotopic composition ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$) from the same Vostok ice core samples along with $\delta^{34}\text{S}$ measurements from the Dome C, east Antarctic ice core from this study lend support to these conclusions and reveal significant isotopic fractionation of $\delta^{34}\text{S}$ during chemical transformation and transport to east Antarctica. These findings reveal that conservation of sulfur isotopic signatures upon transport cannot be assumed for the East Antarctic plateau over the time periods considered. **INDEX TERMS:** 0365 Atmospheric Composition and Structure: Troposphere—composition and chemistry; 1040 Geochemistry: Isotopic composition/chemistry; 1610 Global Change: Atmosphere (0315, 0325); **KEYWORDS:** isotopes, sulfur cycle, atmosphere

Anal. Chem. 2009, 81, 5226–5232

Mass-Dependent Isotopic Fractionation in Ozone Produced by Electrolysis

S. K. Bhattacharya*

Earth Sciences Division, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, Gujarat 380009, India

Joel Savarino

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS/Grenoble Université, St. Martin d'Hères, France

Boaz Luz

The Institute of Earth Sciences, The Hebrew University of Jerusalem, Givat Ram, Jerusalem 91904, Israel

During the electrolysis of water in an acidified medium, ozone is produced, in association with oxygen, at the anode. This ozone is found to be depleted in heavy isotopes (¹⁸O and ¹⁷O), with respect to the source water, following a strict mass-dependent rule. Our experiments also suggest that the isotopes are distributed at the apex and base positions of the bent ozone molecule in a random fashion, without obeying the zero-point energy constraint. Endowed with these characteristics, the electrolytic ozone provides a source of reference that has a known internal heavy isotope distribution for spectroscopic studies. In addition, this ozone, when subjected to photolytic decomposition, can be used as a source of atomic oxygen with mass-dependent isotope ratios that can be varied by simply changing the water composition. Such an oxygen source is important for studying isotope effects in gas-phase recombination/exchange reactions such as COO + O* → [COOO*] → COO + O.

of zero-point energy (ZPE).⁴ Even though it is rather easy to determine the bulk isotopic composition using mass spectrometry,¹ the internal distribution can only be determined directly by spectroscopic methods.⁵ However, to avoid assumptions and reach high precision, any spectroscopic measurement of an ozone sample should be done in comparison to a standard whose internal distribution is known. Because there is considerable variation in the internal distribution in ozone prepared in the laboratory, and because of changes in pressure, temperature, and other factors, it is difficult to produce such a standard in a reproducible manner.

Knowledge about the internal distribution of heavy isotopes in ozone^{4,6} ties in intimately with the current studies on understanding the origin of the isotope anomaly⁷ in ozone, from a chemical physics perspective. In addition, ozone is an important molecule for the chemical functioning of the atmosphere, because it initiates several oxidation chain reactions.⁸ Therefore, knowing and controlling its isotopic characteristics would help to resolve how the isotopic anomaly is propagated among other atmospheric molecules, such as nitrate, sulfate, or stratospheric CO₂.^{7,9} It can,

Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere

James Farquhar,¹ Joel Savarino, Sabine Airieau, and Mark H. Thiemens

Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego, La Jolla, California, USA

Abstract. Mass-independent isotopic signatures for $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, and $\delta^{36}\text{S}$ produced in the photolysis of sulfur dioxide exhibit a strong wavelength dependence. Photolysis experiments with three light sources (ArF excimer laser (193 nm), mercury resonance lamp (184.9 and 253.7 nm), and KrF excimer laser (248 nm)) are presented. Products of sulfur dioxide photolysis undertaken with 193-nm radiation exhibit characteristics that are similar to sulfur multiple-isotope data for terrestrial sedimentary rock samples older than 2450 Ma (reported by Farquhar *et al.* [2000a]), while photolysis experiments undertaken with radiation at other wavelengths (longer than 220 nm and at 184.9 nm) exhibit different characteristics. The spectral window between 190 and 220 nm falls between the Schumann-Runge bands of oxygen and the Hartley bands of ozone, and its absorption is therefore more sensitive to changes in altitude and atmospheric oxygen content than neighboring wavelengths. These two observations are used to suggest a link between sulfur dioxide photolysis at 193 nm and sulfur isotope anomalies in Archean rocks. This hypothesis includes the suggestion that UV wavelengths shorter than 200 nm penetrated deep in the Earth's atmosphere during the Archean. Potential implications of this hypothesis for the chemistry, composition, and UV absorption of the atmosphere are explored. We also explore the implications of these observations for documentation of bacterial sulfur metabolisms early in Earth's history.



JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 113, D03303, doi:10.1029/2006JD008309, 2008

Determination of intramolecular isotope distribution of ozone by oxidation reaction with silver metal

S. K. Bhattacharya,¹ Antra Pandey,¹ and J. Savarino²

Received 4 December 2006; revised 29 August 2007; accepted 18 October 2007; published 9 February 2008.

[1] The intramolecular distribution of ^{17}O in ozone was determined by a new technique using oxidation reaction of ozone with silver and measuring the isotope ratios $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ of silver oxide, ozone and leftover oxygen. These data along with known ^{18}O distribution in ozone given by Janssen (2005) in terms of $r^{50} = [^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]/[^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}]$ allow us to determine $r^{49} = [^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}]/[^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}]$. It is seen that r^{49} values increase from 2.030 to 2.145 with increase of bulk ^{17}O enrichment in ozone from 11.7‰ to 106.3‰ (controlled by varying temperature and pressure during ozone formation) just as r^{50} values increase from 1.922 to 2.089 with increase in bulk ^{18}O enrichment over the same range. Over bulk enrichment level up to ~100‰ the r^{49} values are higher than r^{50} values by 0.075 ± 0.026 . The difference is small but significant since it corresponds to a large change in enrichment values of the asymmetric and symmetric types of $^{17}\text{O}^{16}\text{O}_2$ and $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ relative to a hypothetical ozone standard with statistical isotope distribution. The difference reduces with increase in bulk ozone enrichment. We do not find any significant variation in r values between ozone samples made by Tesla discharge and by UV photolysis of oxygen. Additionally, for ozone samples with negligible enrichment, the symmetrical isotopomers have relatively more heavy isotopes than the asymmetrical ones consistent with their bond strength difference. Atmospheric implications of the results are briefly discussed.

Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites

James Farquhar, Joel Savarino, Terri L. Jackson & Mark H. Thiemens

Department of Chemistry-0356, University of California, San Diego, La Jolla, California 92093, USA

Sulphur is abundant at the martian surface, yet its origin and evolution over time remain poorly constrained^{1,2}. This sulphur is likely to have originated in atmospheric chemical reactions, and so should provide records of the evolution of the martian atmosphere, the cycling of sulphur between the atmosphere and crust, and the mobility of sulphur in the martian regolith^{3–6}. Moreover, the atmospheric deposition of oxidized sulphur species could establish chemical potential gradients in the martian near-surface environment, and so provide a potential energy source for chemolithoautotrophic organisms⁷. Here we present measurements of sulphur isotopes in oxidized and reduced phases from the SNC meteorites—the group of related achondrite meteorites believed to have originated on Mars—together with the results of laboratory photolysis studies of two important martian atmospheric sulphur species (SO₂ and H₂S). The photolysis experiments can account for the observed sulphur-isotope compositions in the SNC meteorites, and so identify a mechanism for producing large abiogenic ³⁴S fractionations in the surface sulphur reservoirs. We conclude that the sulphur data from the SNC meteorites reflects deposition of oxidized sulphur species produced by atmospheric chemical reactions, followed by incorporation, reaction and mobilization of the sulphur within the regolith.

The SNC meteorites are mainly igneous rocks (basalts and

GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, VOL. 30, NO. 21, 2131, doi:10.1029/2003GL018134, 2003

UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate

J. Savarino,¹ A. Romero,² J. Cole-Dai,³ S. Bekki,⁴ and M. H. Thiemens²

Received 9 July 2003; revised 15 September 2003; accepted 9 October 2003; published 15 November 2003.

[1] Sulfuric acid aerosols produced in the stratosphere following massive volcanic eruptions possess a mass-independent sulfur isotopic signature, acquired when volcanic SO₂ experiences UV photooxidation. The volcanic data are consistent with laboratory SO₂ photooxidation experiments using UV light at 248 nm (maximum absorption of ozone), whereas sulfur isotopic anomalies previously observed in Archean samples are consistent with photodissociation at 190–220 nm. A mechanism of SO₂ photooxidation, occurring in the early stage of a stratospheric volcanic plume, in the range of 220–320 nm (weak band absorption of SO₂), is also proposed. Since mass-independent sulfur isotope anomalies in stratospheric volcanic sulfate appear to depend on the exposure of SO₂ to UV radiation, their measurements might therefore offer the possibility to determine the degree of UV penetration in the ozone-absorption window for the present and past atmospheres. They can also be used to determine the stratospheric or tropospheric nature of volcanic eruptions preserved in glaciological records, offering the possibility to reassess the climatic impact of past volcanic eruptions. INDEX TERMS: 0340 Atmospheric Composition and Structure: Middle atmosphere—composition and chemistry; 0370 Atmospheric Composition and Structure: Volcanic effects (8409); 1040 Geochemistry: Isotopic composition/chemistry; 1827 Hydrology: Glaciology (1863). Citation: Savarino, J., A. Romero, J. Cole-Dai, S. Bekki, and M. H. Thiemens, UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate, *Geophys. Res. Lett.*, 30(21), 2131, doi:10.1029/2003GL018134, 2003.

esis that atmospheric photochemistry involving sulfur dioxide in a primitive atmosphere with reduced oxygen and ozone levels was the cause of the observed sulfur isotopic anomaly [Farquhar *et al.*, 2000]. Isotopic results of laboratory experiments where SO₂ was subjected to UV radiation below 220 nm support this postulate [Farquhar *et al.*, 2001]. As a result, mass-independent sulfur isotopic composition is a tracer of the UV transparency of the Earth's atmosphere. In today's atmosphere, only SO₂ present in the stratosphere at altitudes above 20 km experiences UV photolysis in the 190–210 nm spectral region [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]. Below 20 km, SO₂ photolysis does not occur due to the lack of high energy ($\lambda < 300$ nm) UV radiation, and consequently, SO₂ oxidation proceeds via other thermochemical mechanisms that are mass dependent for sulfur isotopes.

[3] Sulfate deposition on the Antarctic continent is predominantly regulated by the tropospheric oxidation of biogenic marine emissions of reduced sulfur species (dimethylsulfide or DMS) and sea-salt sulfate input, the latter representing generally less than 10% of the total sulfate [Minikin *et al.*, 1998; Wagenbach *et al.*, 1998]. Sporadic, large volcanic eruptions in the mid and low latitudes emit copious amounts of SO₂. This sulfur dioxide is oxidized in, and transported through the stratosphere to the polar regions where it may dominate the atmospheric sulfur budget for short time periods with significant climatic consequences [Cole-Dai *et al.*, 2000; Robock, 2000]. Volcanic sulfate is deposited onto the polar ice sheet and can be preserved in snow and ice layers. Large eruptions are generally marked

Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica

J. Savarino¹, J. Kaiser^{2,*}, S. Morin¹, D. M. Sigman³, and M. H. Thiemens³

¹Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS, Université Joseph Fourier-Grenoble, 54 rue Molière BP96, St Martin d'Hères, 38402 France

²Princeton University, Department of Geosciences, Princeton, NJ 08544, USA

³University of California at San Diego, Department of Chemistry and Biochemistry, 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0356, USA

*now at: University of East Anglia, School of Environmental Sciences, Norwich, Norfolk, NR4 7TJ, UK

Received: 25 July 2006 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 21 September 2006

Revised: 8 January 2007 – Accepted: 5 April 2007 – Published: 18 April 2007

Abstract. Throughout the year 2001, aerosol samples were collected continuously for 10 to 15 days at the French Antarctic Station Dumont d'Urville (DDU) (66°40' S, 140°01' E, 40 m above mean sea level). The nitrogen and oxygen isotopic ratios of particulate nitrate at DDU exhibit seasonal variations that are among the most extreme observed for nitrate on Earth. In association with concentration measurements, the isotope ratios delineate four distinct periods, broadly consistent with previous studies on Antarctic coastal areas. During austral autumn and early winter (March to mid-July), nitrate concentrations attain a minimum between 10 and 30 ng m⁻³ (referred to as Period 2). Two local maxima in August (55 ng m⁻³) and November/December (165 ng m⁻³) are used to assign Period 3 (mid-July to September) and Period 4 (October to December). Period 1 (January to March) is a transition period between the maximum concentration of Period 4 and the background concentration of Period 2. These seasonal changes are reflected in changes of the nitrogen and oxygen isotope ratios. During Period 2, which is characterized by background concentrations, the isotope ratios are in the range of previous measurements at mid-latitudes: $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}} = (77.2 \pm 8.6)\text{‰}$; $\Delta^{17}\text{O} = (29.8 \pm 4.4)\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}} = (-4.4 \pm 5.4)\text{‰}$ (mean \pm one standard deviation). Period 3 is accompanied by a significant increase of the oxygen isotope ratios and a small increase of the nitrogen isotope ratio to $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}} = (98.8 \pm 13.9)\text{‰}$; $\Delta^{17}\text{O} = (38.8 \pm 4.7)\text{‰}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}} = (4.3 \pm 8.20)\text{‰}$. Period 4 is characterized by a minimum $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratio, only matched by one prior study of Antarctic aerosols, and oxygen isotope ratios similar to Period 2: $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}} = (77.2 \pm 7.7)\text{‰}$; $\Delta^{17}\text{O} = (31.1 \pm 3.2)\text{‰}$.

Correspondence to: J. Savarino
(savarino@lilge.obs-ujf-grenoble.fr)

$\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}} = (-32.7 \pm 8.4)\text{‰}$. Finally, during Period 1, isotope ratios reach minimum values for oxygen and intermediate values for nitrogen: $\delta^{18}\text{O}_{\text{nitrate}} = 63.2 \pm 2.5\text{‰}$; $\Delta^{17}\text{O} = 24.0 \pm 1.1\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{nitrate}} = -17.9 \pm 4.0\text{‰}$. Based on the measured isotopic composition, known atmospheric transport patterns and the current understanding of kinetics and isotope effects of relevant atmospheric chemical processes, we suggest that elevated tropospheric nitrate levels during Period 3 are most likely the result of nitrate sedimentation from polar stratospheric clouds (PSCs), whereas elevated nitrate levels during Period 4 are likely to result from snow re-emission of nitrogen oxide species. We are unable to attribute the source of the nitrate during periods 1 and 2 to local production or long-range transport, but note that the oxygen isotopic composition is in agreement with day and night time nitrate chemistry driven by the diurnal solar cycle. A precise quantification is difficult, due to our insufficient knowledge of isotope fractionation during the reactions leading to nitrate formation, among other reasons.

1 Introduction

Inorganic particulate nitrate (p- NO_3^-) and nitric acid (HNO_3) are ubiquitous in the atmosphere. Because of their high solubility and chemical stability, wet and dry depositions are the ultimate sinks of these species. Being the end-product of the oxidation of atmospheric nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), nitrate is formed via (1) hydroxyl radical (OH) oxidation of NO_2 , (2) NO_2 oxidation to N_2O_5 followed by hydrolysis on particles and/or (3) NO_2 oxidation to NO_3 followed by H abstraction from reduced species (Finlayson-Pitts and Pitts,

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 128, 194303 (2008)

The $\text{NO} + \text{O}_3$ reaction: A triple oxygen isotope perspective on the reaction dynamics and atmospheric implications for the transfer of the ozone isotope anomaly

J. Savarino,^{1,a)} S. K. Bhattacharya,² S. Morin,¹ M. Baroni,^{1,b)} and J.-F. Doussin³

¹Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE), CNRS-Université Joseph Fourier Grenoble, 38400 Grenoble, France

²Physical Research Laboratory, Navrangpura, 380009 Ahmedabad, India

³Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS-Université Paris 7-Denis Diderot, 94010 Créteil, France

(Received 13 March 2008; accepted 4 April 2008; published online 15 May 2008)

Atmospheric nitrate shows a large oxygen isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$), characterized by an excess enrichment of ^{17}O over ^{18}O , similar to the ozone molecule. Modeling and observations assign this specific isotopic composition mainly to the photochemical steady state that exists in the atmosphere between ozone and nitrate precursors, namely, the nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). However, this transfer is poorly quantified and is built on unverified assumptions about which oxygen atoms of ozone are transferred to NO_x , greatly weakening any interpretation of the nitrate oxygen isotopic composition in terms of chemical reaction pathways and the oxidation state of the atmosphere. With the aim to improve our understanding and quantify how nitrate inherits this unusual isotopic composition, we have carried out a triple isotope study of the reaction $\text{NO} + \text{O}_3$. Using ozone intramolecular isotope distributions available in the literature, we have found that the central atom of the ozone is abstracted by NO with a probability of $(8 \pm 5)\%$ ($\pm 2\sigma$) at room temperature. This result is at least qualitatively supported by dynamical reaction experiments, the non-Arrhenius behavior of the kinetic rate of this reaction, and the kinetic isotope fractionation factor. Finally, we have established the transfer function of the isotope anomaly of O_3 to NO_2 , which is described by the linear relationship $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_2) = A \times \Delta^{17}\text{O}(\text{O}_3) + B$, with $A = 1.18 \pm 0.07 (\pm 1\sigma)$ and $B = (6.6 \pm 1.5)\text{‰} (\pm 1\sigma)$. Such a relationship can be easily incorporated into models dealing with the propagation of the ozone isotope anomaly among oxygen-bearing species in the atmosphere and should help to better interpret the oxygen isotope anomaly of atmospheric nitrate in terms of its formation reaction pathways. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2917581]

Sulfur and Oxygen Isotope Analysis of Sulfate at Micromole Levels Using a Pyrolysis Technique in a Continuous Flow System

Joel Savarino,* Becky Alexander, Vincent Darmohusodo, and Mark H. Thiemens

Department of Chemistry and Biochemistry, 9500 Gilman Drive, University of California, San Diego, La Jolla, California 92093-0356

The discovery of a mass-independent isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O} = (\delta^{17}\text{O} - 0.512 \cdot \delta^{18}\text{O}) \neq 0$) in aerosol sulfate and the identification of its origin (aqueous-phase oxidation by O_3 and H_2O_2) have renewed interest in measuring the oxygen isotopic content of sulfate. In this paper, we present a new method to measure both $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in SO_4 , with the possibility of sulfur isotope analysis on the same sample. The technique takes advantage of the easy pyrolysis of Ag_2SO_4 to SO_2 , O_2 , and Ag metal in a continuous flow system. Because the technique is not quantitative in oxygen (yield $\sim 45\%$ for O_2), a calibration is needed. Correction factors of $+0.87$ and $+0.44\%$ were obtained for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$, respectively. A technique to convert micromole levels of sulfate in any form to silver sulfate is described. To reach this goal, a solid electrolyte (Nafion membrane) is used in an electrolysis apparatus. Reproducibilities for micromole sample sizes are (1 σ) 0.5, 0.3, and 0.1‰ for $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$, and $\Delta^{17}\text{O}$, respectively. No memory effects or isotopic exchange during the treatment of the sample is observed. The main advantages of this new method over the existing ones are no fluorinating agent is needed, both oxygen and sulfur isotopes can be measured on the same sample, only very small amounts of sulfate are needed (down to 100 μg (1 μmol)), it is relatively fast and inexpensive, and the possibility exists to couple this technique to an on-line analysis.

and origin of different atmospheric sources. $\delta^{34}\text{S}$ has been commonly used to attain these goals, mainly because of the relatively high natural abundance of ^{34}S ($\sim 4.2\%$) and the significant differences in isotopic signature between sources.^{5–14} Despite the pioneering works of Holt and others,^{15–20} less attention has been paid to the oxygen isotopic composition of sulfates. The fact that the $\delta^{18}\text{O}$ values of non-seasalt sulfates are quite similar on average ($\sim 12\%$) limits interpretation.^{5,21} However, recently, the extension of oxygen isotopic measurements to the low-abundance ^{17}O isotope has reactivated the oxygen isotope analysis. The measurement of $\delta^{17}\text{O}$ was previously believed to be unnecessary because, until recently, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ were highly correlated for terrestrial materials through the mass-dependent relationship $\delta^{17}\text{O} = 0.52 \delta^{18}\text{O}$,²² and only meteoritic material did not obey this relationship. Deviation from the purely mass-dependent effect is defined as $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \delta^{18}\text{O}$. Samples with $\Delta^{17}\text{O} = 0\%$ possess a mass-dependent isotopic composition, whereas samples with $\Delta^{17}\text{O} \neq 0\%$ are mass-independently fractionated.

(4) Krouse, H. R.; Grinenko, V. A. In *Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulfur in the Environment*; Krouse, H. R., Grinenko, V. A., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1991.

(5) Saltzman, E. S.; Brass, G. W.; Price, D. A. *Geophys. Res. Lett.* 1983, 10, 513–516.

(6) Nriagu, J. O.; Holdway, D. A.; Coker, R. D. *Science* 1987, 237, 1189–1192.

(7) Nriagu, J. O.; Coker, R. D.; Barrio, L. A. *Nature* 1991, 349, 142–145.

(8) Tanaka, N.; Rye, D. M.; Xiao, Y.; Lasaga, A. C. *Geophys. Res. Lett.* 1994, 21, 1519–1522.

(9) McArdle, N. C.; Liss, P. S. *Atmos. Environ.* 1995, 29, 2553–2556.



PERGAMON

Atmospheric Environment 33 (1999) 3683–3690

ATMOSPHERIC
ENVIRONMENT

Analytical procedure to determine both $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ of H_2O_2 in natural water and first measurements

Joel Savarino*, Mark H. Thiemens

Department of Chemistry, University of California-San Diego, La Jolla, CA 92093-0356, USA

Received 24 September 1998; accepted 27 January 1999

Abstract

An experimental technique has been developed to determine both $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ of hydrogen peroxide (H_2O_2) in natural water. The goal of this measurement is to develop a better understanding of peroxide chemical transformations in the atmosphere. Of particular relevance is the need for these measurements to interpret mass-independent isotopic anomalies observed in atmospheric aerosol sulfate. Combined peroxide and sulfate isotopic measurements may provide a new means to resolve atmospheric oxidative pathways. The technique utilizes the well-known reaction of H_2O_2 with KMnO_4 in sulfuric acid solution, which oxidizes H_2O_2 to O_2 . Four liters of water sample (~ 4 l) are degassed by a combination of helium sparging, ultrasonic agitation and pumping to quantitatively remove air dissolved in water. KMnO_4 is then added to the solution and O_2 produced during the oxidation reaction is recovered. Molecular oxygen is trapped and cryogenically purified in a series of molecular sieves for isotopic measurement. Industrially manufactured H_2O_2 , sulfite oxidation by H_2O_2 , auto-decomposition and partial oxidation of H_2O_2 show that all these samples are mass dependent, and obey the relationship $\delta^{17}\text{O} = 0.511\delta^{18}\text{O}$. Rainwater samples collected at La Jolla, CA were analyzed using this method. The H_2O_2 is mass-independently fractionated and $\delta^{18}\text{O}$ range from 21.9 to 52.5‰. We suggest that this range is due to the oxidation of sulfite in rain droplet and the mass-independent fractionation a result of gas-phase formation of H_2O_2 . This is the first observation of a mass-independent isotopic composition in hydrogen peroxide. © 1999 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Hydrogen peroxide; H_2O_2 ; Rainwater; Isotope; Mass-independent fractionation

Mass-Independent Oxygen Isotope (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) Fractionation Found in H_x , O_x Reactions

Joel Savarino* and Mark H. Thiemens

University of California, San Diego, Department of Chemistry Mail Code 0356, 9500 Gilman Drive, La Jolla, California 92093-0356

Received: April 14, 1999; In Final Form: July 13, 1999

The oxygen isotopic composition (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) of the products produced in H_x , O_x reactions has been investigated using a fast flow reactor. The products were trapped at liquid nitrogen temperature. Measurement of all stable oxygen isotopes on reaction products enhanced distinction between mass-dependent and mass-independent fractionation processes. It was observed that all product species were mass-independently fractionated (MIF). Kinetic analysis suggests that MIF may derive from the $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$ reaction. Kinetic analysis and discussion of the potential role of symmetry reactions are presented. The similarity of isotopic behavior between this reaction and ozone formation suggests a common origin. Currently, no theory explains the mass-independent fractionation observed in any gas-phase chemical reaction. Due to its atmospheric importance, possible isotopic implications for the Earth's atmosphere are discussed.

Tracing the Origin and Fate of NO_x in the Arctic Atmosphere Using Stable Isotopes in NitrateSamuel Morin,^{1,2*} Joël Savarino,^{1,2} Markus M. Frey,^{1,2†} Nicolas Yan,^{1,3} Slimane Bekki,^{1,3} Jan W. Bottenheim,⁴ Jean M. F. Martins^{1,5}

Atmospheric nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) play a pivotal role in the cycling of reactive nitrogen (ultimately deposited as nitrate) and the oxidative capacity of the atmosphere. Combined measurements of nitrogen and oxygen stable isotope ratios of nitrate collected in the Arctic atmosphere were used to infer the origin and fate of NO_x and nitrate on a seasonal basis. In spring, photochemically driven emissions of reactive nitrogen from the snowpack into the atmosphere make local oxidation of NO_x by bromine oxide the major contributor to the nitrate budget. The comprehensive isotopic composition of nitrate provides strong constraints on the relative importance of the key atmospheric oxidants in the present atmosphere, with the potential for extension into the past using ice cores.

Atmos. Chem. Phys., 7, 1451–1469, 2007
www.atmos-chem-phys.net/7/1451/2007/
© Author(s) 2007. This work is licensed
under a Creative Commons License.

Signature of Arctic surface ozone depletion events in the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrateS. Morin¹, J. Savarino¹, S. Bekki², S. Gong³, and J. W. Bottenheim³¹Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique – Université Joseph Fourier, Grenoble, France²Service d'Aéronomie, Institut Pierre Simon Laplace, Université Pierre-et-Marie Curie, Paris, France³Environment Canada, Toronto, Ontario, Canada

Received: 21 April 2006 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 12 July 2006

Revised: 12 February 2006 – Accepted: 6 March 2007 – Published: 13 March 2007

Abstract. We report the first measurements of the oxygen isotope anomaly of atmospheric inorganic nitrate from the Arctic. Nitrate samples and complementary data were collected at Alert, Nunavut, Canada ($82^\circ 30' \text{N}$, $62^\circ 19' \text{W}$) in spring 2004. Covering the polar sunrise period, characterized by the occurrence of severe boundary layer ozone depletion events (ODEs), our data show a significant correlation between the variations of atmospheric ozone (O_3) mixing ratios and $\Delta^{17}\text{O}$ of nitrate ($\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$). This relationship can be expressed as: $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)/\text{‰} = (0.15 \pm 0.03) \times \text{O}_3/(\text{nmol mol}^{-1}) + (29.7 \pm 0.7)$, with $R^2 = 0.70$ ($n=12$), for $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ ranging between 29 and 35 ‰.

We derive mass-balance equations from chemical reactions operating in the Arctic boundary layer, that describe the evolution of $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ as a function of the concentrations of reactive species and their isotopic characteristics. Changes in the relative importance of O_3 , RO_2 and BrO in the oxidation of NO during ODEs, and the large isotope anomalies of O_3 and BrO , are the driving force for the variability in the measured $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$. BrONO_2 hydrolysis is found to be a dominant source of nitrate in the Arctic boundary layer, in agreement with recent modeling studies.

ratio in the sample or the Standard Mean Ocean Water (SMOW) taken as a reference (Baertschi, 1976; Li et al., 1988).

Thiemens and Heidenreich III (1983) discovered that mass-independent fractionation (MIF) occurred when ozone was produced from molecular oxygen. The resulting isotope anomaly measured in atmospheric ozone (Krankowsky et al., 1995; Johnston and Thiemens, 1997; Mauersberger et al., 2001) can be quantified as a deviation from the mass-dependent fractionation line as follows: $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$. The isotope anomaly of ozone is transmitted through chemical reactions in the atmosphere to other oxygen bearing compounds (Thiemens, 2006). Michalski et al. (2003) showed that simple kinetics box-modeling could reproduce the temporal evolution of the isotope anomaly measured in particulate nitrate in a polluted marine boundary layer. Here we present the coupled evolution of $\Delta^{17}\text{O}(\text{NO}_3^-)$ and ozone mixing ratio at Alert, Nunavut ($82^\circ 30' \text{N}$, $62^\circ 19' \text{W}$) during the polar sunrise period in spring 2004. At Alert, like everywhere else in the coastal Arctic, surface ozone is subject to severe depletion events (ODEs) in springtime (Bottenheim et al., 1986), during which the ozone mixing ratio can decrease from around 40 ppmv to 10 ppmv or less (Bottenheim et al., 1986).

Sulfur (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) and oxygen (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) isotopic ratios of primary sulfate produced from combustion processes

By C. C.-W. LEE¹, J. SAVARINO^{1,2*}, H. CACHIER³ and M. H. THIEMENS¹, ¹*Department of Chemistry and Biochemistry, University of California — San Diego, La Jolla, 92093-0356 CA, USA;* ²*Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS, BP 96, 38402 St Martin d'Hères, France;* ³*Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA/CNRS, 91190 Gif sur Yvette, France*

(Manuscript received 4 October 2001; in final form 28 January 2002)

ABSTRACT

The recent discovery of an anomalous enrichment in ^{17}O isotope in atmospheric sulfate has opened a new way to investigate the oxidation pathways of sulfur in the atmosphere. From laboratory investigations, it has been suggested that the wet oxidation of sulfur in rain droplets was responsible for the excess ^{17}O . In order to confirm this theory, sulfur and oxygen isotope ratios of different primary sulfates produced during fossil fuel combustion have been investigated and are reported. None of these samples exhibits any anomalous oxygen or sulfur isotopic content, as compared to urban sulfate aerosols. These results, in agreement with the laboratory investigations, reinforce the idea of an aqueous origin for the oxygen-17 anomaly found in tropospheric sulfates.

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 112, D12303, doi:10.1029/2006JD007822, 2007



A record of ozone variability in South Pole Antarctic snow: Role of nitrate oxygen isotopes

Justin R. McCabe,¹ Mark H. Thiemens,¹ and Joel Savarino²

Received 24 July 2006; revised 24 January 2007; accepted 27 February 2007; published 16 June 2007.

[1] The information contained in polar nitrate has been an unresolved issue for over a decade. Here we demonstrate that atmospheric nitrate's oxygen isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O-NO}_3$) reflects stratospheric chemistry in winter and tropospheric chemistry in summer. Surface snow isotope mass balance indicates that nitrate oxygen isotopic composition is the result of a mixture of 25% stratospheric and 75% tropospheric origin. Analysis of trends in $\Delta^{17}\text{O-NO}_3$ in a 6 m snow pit that provides a 26-year record reveals a strong 2.70-year cycle that anticorrelates ($R = -0.77$) with October–November–December column ozone. The potential mechanisms linking the records are either denitrification or increased boundary layer photochemical ozone production. We suggest that the latter is dominating the observed trend and find that surface ozone and $\Delta^{17}\text{O-NO}_3$ correlate well before 1991 ($R = 0.93$). After 1991, however, the records show no significant relationship, indicating an altered oxidative environment consistent with current understanding of a highly oxidizing atmosphere at the South Pole. The disappearance of seasonal $\Delta^{17}\text{O-NO}_3$ trends in the surface layer at depth remain unresolved and demand further investigation of how postdepositional processes affect nitrate's oxygen isotope composition. Overall, the findings of this study present a new paleoclimate technique to investigate Antarctic nitrate records that appear to reflect trends in stratospheric ozone depletion by recording tropospheric surface ozone variability.

Low-pressure dependency of the isotopic enrichment in ozone: Stratospheric implications

S. K. Bhattacharya and Subrata Chakraborty

Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India

Joel Savarino¹ and Mark H. Thiemens

Department of Chemistry, University of California, San Diego, La Jolla, California, USA

Received 5 May 2002; revised 18 July 2002; accepted 18 July 2002; published XX Month 2002.

[1] Stratospheric ozone is enriched in the heavy isotopes (^{17}O and ^{18}O) relative to the ambient oxygen from which it is formed. This enrichment varies with altitude, attaining very high values between 30 and 40 km. A recent theory of Y. Q. Gao and R. A. Marcus explores the reasons for isotopic enrichment in the process of ozone formation and is particularly useful to understand the laboratory results. The stratospheric variations are sought to be explained in terms of temperature dependence of isotopic enrichment, but the magnitude of variation does not match with predictions accurately. We demonstrate here that isotopic enrichment in ozone generated by oxygen photolysis depends on the pressure of the oxygen reservoir and can have very high values (at about 15 torr), comparable to the highest observed stratospheric values. Analysis of the data shows that secondary enrichment through ozone dissociation can add to the primary enrichment associated with ozone formation. The effect of dissociation is found to be more pronounced in the pressure range of 15 to 50 torr, resulting in high enrichment. It is shown that the relative kinetics, pressure and temperature conditions of ozone formation and dissociation play an important role in determining the ultimate value of the enrichment. The results are particularly useful to understand the stratospheric data and resolve the observed discrepancy.

INDEX TERMS: 1040 Geochemistry: Isotopic composition/chemistry; 4852 Oceanography: Biological and Chemical: Photochemistry; **KEYWORDS:** stratospheric ozone, mass independent fractionation, ozone dissociation, turnover time, stratospheric isotope profile

GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, VOL. 27, NO. 10, PAGES 1459-1462, MAY 15, 2000

A new class of oxygen isotopic fractionation in photodissociation of carbon dioxide: Potential implications for atmospheres of Mars and Earth

Sourendra K. Bhattacharya*, Joël Savarino, Mark H. Thiemens

Department of Chemistry, University of California, San Diego

Abstract. Photodissociation of CO_2 by ultraviolet light ($\lambda = 185$ nm) generates CO and O_2 which are unusually enriched (more than 100%) in ^{17}O . The dissociation takes place through a spin forbidden process during transition from a singlet to a triplet state, the latter lying on a repulsive potential energy surface. The ^{17}O isotopic enrichment is a primary process associated with this transition and could be due to near resonant spin-orbit coupling of the low energy vibrational levels of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ molecule in the singlet state with those of the triplet state near the zone of transition. In contrast, photodissociation at shorter wavelengths ($\lambda < 160$ nm) involves no spin violation and produces CO and O_2 which are fractionated in a conventional mass dependent fashion. The proposed explanation is further supported using ^{13}C enriched CO_2 ; in this case the products are enriched in both heavy isotopes but about 100% more in ^{18}O . The ^{17}O enrichment in CO and O_2 generated by CO_2 photolysis in a range of UV wavelengths may be a useful tracer in delineating processes in the atmospheres of Earth and Mars.

Experiments

Purified CO_2 gas was admitted (at 200 torr) to a 5l spherical chamber having a cold finger and a MgF_2 window. Two UV sources were used: a resonance mercury (Hg) lamp (providing photons of 185 and 254 nm in 10 nm band of which only 185 nm photons have sufficient energy to dissociate CO_2) and a continuum Krypton (Kr) lamp (giving 120 to 160 nm photons). The absorption coefficient at 185 nm is only about $8 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, therefore only 5 % of the photons are absorbed and a photolysis period of 15 to 40 hrs was required to obtain sufficient amount of product gases (typically a few μmoles of oxygen and carbon monoxide) for mass spectrometric analysis. After photolysis, the CO_2 was frozen in the cold finger of the chamber using LN_2 while CO and O_2 were absorbed in a trap containing molecular sieve (5Å size) at -196°C and later separated by raising the temperature of the trap to -115°C which releases only oxygen. A MKS Baratron manometer monitored the yields of the gases. Oxygen isotopic ratios of CO were determined by

Anomalous sulfur isotope compositions of volcanic sulfate over the last millennium in Antarctic ice cores

Mélanie Baroni,^{1,2} Joël Savarino,¹ Jihong Cole-Dai,³ Vinai K. Rai,^{4,5}
and Mark H. Thiemens⁴

Received 27 March 2008; revised 16 July 2008; accepted 30 July 2008; published 25 October 2008.

[1] The reconstruction of past volcanism from glaciological archives is based on the measurement of sulfate concentrations in ice. This method does not allow a proper evaluation of the climatic impact of an eruption owing to the uncertainty in classifying an event between stratospheric or tropospheric. This work develops a new method, using anomalous sulfur isotope composition of volcanic sulfate in order to identify stratospheric eruptions over the last millennium. The advantages and limits of this new method are established with the examination of the 10 largest volcanic signals in ice cores from Dome C and South Pole, Antarctica. Of the 10, seven are identified as stratospheric eruptions. Among them, three have been known to be stratospheric (Tambora, Kuwae, the 1259 Unknown Event) and they exhibit anomalous sulfur isotope compositions. Three unknown events (circa 1277, 1230, 1170 A.D.) and the Serua eruption have been identified as stratospheric eruptions, which suggests for the first time that they could have had significant climatic impact. However, the Kuwae and the 1259 Unknown Event stratospheric eruptions exhibit different anomalous sulfur isotope compositions between South Pole and Dome C samples. Differences in sulfate deposition and preservation patterns between the two sites can help explain these discrepancies. This study shows that the presence of an anomalous sulfur isotope composition of volcanic sulfate in ice core indicates a stratospheric eruption, but the absence of such composition does not necessarily lead to the conclusion of a tropospheric process because of differences in the sulfate deposition on the ice sheet.

Mass-Independent Sulfur Isotopic Compositions in Stratospheric Volcanic Eruptions

Mélanie Baroni,^{1*} Mark H. Thiemens,² Robert J. Delmas,¹ Joël Savarino^{1*}

The observed mass-independent sulfur isotopic composition ($\Delta^{33}\text{S}$) of volcanic sulfate from the Agung (March 1963) and Pinatubo (June 1991) eruptions recorded in the Antarctic snow provides a mechanism for documenting stratospheric events. The sign of $\Delta^{33}\text{S}$ changes over time from an initial positive component to a negative value. $\Delta^{33}\text{S}$ is created during photochemical oxidation of sulfur dioxide to sulfuric acid on a monthly time scale, which indicates a fast process. The reproducibility of the results reveals that $\Delta^{33}\text{S}$ is a reliable tracer to chemically identify atmospheric processes involved during stratospheric volcanism.

Plinian volcanic eruptions dramatically modify climate for several years by injecting large amounts of dust and gases, such as sulfur dioxide (SO_2), directly into the stratosphere. Therefore, studying the impact of such eruptions can provide insights into atmospheric chemical sensitivity. The sulfuric acid (H_2SO_4)

layer that formed from SO_2 oxidation, within about 1 month for moderate eruptions (1, 2), reflects solar radiation and alters the radiative properties of the atmosphere, cooling the global troposphere (1). Satellite observations (3) or light detection and ranging measurements (1) allow recent volcanic events to be monitored, but the